

---

# Eindimensionale oxidische und kohlenstoffbasierte Funktionsmaterialien durch Strukturierung mittels elektrogesponnener Polymertemplate

Dissertation  
Julia Patzsch



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

---



---

Eindimensionale oxidische und kohlenstoffbasierte Funktionsmaterialien  
durch Strukturierung mittels elektrogenesponnener Polymertemplate

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr. Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Julia Patzsch, M.Sc.

aus Leipzig

Referent: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Koreferent: Prof. Dr. Barbara Albert

Tag der Einreichung: 25. September 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 2014

Darmstadt 2015

D 17

---





---

*Für meinen Mann Kai  
und meine Kinder  
Kosta und Elena*

---



---

## Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich im Rahmen dieser Arbeit unterstützt haben. Vielen Dank für all die praktische Unterstützung und die ideelle in Form von Tipps bzw. Anregungen und aufmunternden Worten.

Insbesondere möchte ich mich bei Prof. Dr. Jörg J. Schneider für die Möglichkeit der Promotion in seinem Arbeitskreis und für das damit entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung bedanken.

Weiterhin möchte ich den folgenden Personen für die in der Arbeit genutzten Messungen danken:

Dr. Jörg Engstler für TEM-Messungen und die Hilfe beim Aufbau der CO-Anlage

Dipl.-Ing. Thorsten Heinlein für TEM und Raman Messungen

Dipl.-Ing. Ildiko Balog für die NMR Messungen und die vielen Tipps für die Oximatsynthese

Sabine Foro, Heike Schucht und Dr. Gerhard Cordier für die Einkristallmessungen

Dr. Kathrin Hofmann und Dipl.-Ing. Arno Knappschneider für XRD Messungen

M. Sc. Tim Herdt und Dr. Hermann Tempel für die Hilfe beim Bau und die Messung der Batteriezellen

Dipl. Phys. Marina Khanefit für die SAXS Messungen

Dr. Rudolf Hoffmann für die TGA Messungen

M.S. Deepu Babu für die CO<sub>2</sub> Adsorptionsmessung

Dr. Alexander Issanin für die XPS Messungen

Dr. Mathias Nowotny für die Messung der Cyclovoltammetrie

Dem gesamten Arbeitskreis, insbesondere Dr. Emine Kayhan und Dipl.-Ing. Ildiko Balog, möchte ich für die Unterstützung und die interessante Zeit ganz herzlich danken. Zudem möchte ich mich bei den „VIAS-Fahrern“ für den fröhlichen, allmorgendlichen Start in den Arbeitstag bedanken. Ohne euch wäre ich an der Deutschen Bahn und den dunklen Wintermorgenden verzweifelt. Daher ein „Danke“ an Dipl.-Ing. Arno Knappschneider, Dipl. Chem. Andreas Hegelein, Dipl. Bio.-Chem. Lidija Cavlovic, Dipl. Chem. Florian Loyal, M. Sc. Lukas Kaltschnee und Dipl. Ing. Sven Marx für eure gute Laune.

Mein größter Dank gebührt meinem Mann für seine stete Unterstützung, seine Geduld und Leidenschaftlichkeit.

---



---

## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die Möglichkeiten des Elektrosinnens zur Synthese verschiedenartiger faser- und röhrenförmiger Funktionsmaterialien in oxidischer und kohlenstoffbasierender Form und deren Anwendung im Bereich der Photokatalyse, der Oxidation von Kohlenstoffmonooxid bzw. der Elektroden von Lithium-Ionen Batterien untersucht. Grundlage waren die beiden kommerziellen Polymere Polystyrol und Polyacrylnitril, die entweder als Templat dienten oder direkt zum strukturierten Material über einen Vorläuferprozess umgesetzt wurden. Aus der Templatsynthese konnten Titan- und Siliziumdioxid sowohl als Röhren wie auch als Fasern mit makroporösem Kern erzeugt werden. Mit letzteren lassen sich durch pseudomorphe Transformation in mesoporöses MCM-41 Material spezifische Oberflächen von über 1000 m<sup>2</sup>/g erreichen. Zusätzlich ist die Modifikation durch verschiedene Zusätze bzw. Nachbehandlungen möglich. Es lassen sich Metallnanopartikel bzw. funktionelle Gruppen einbringen oder die Porengröße bzw. die Wandstärke variieren. Neben diesen wird aufgezeigt, wie sich Zinkoxidröhren mit einer schichtartigen Wandstruktur ebenfalls über eine Hydrothermalsynthese gewinnen lassen. Nutzt man das Polystyrol als Kohlenstoffquelle, werden Röhren gebildet, die glaskohlenstoffartige Eigenschaften aufweisen und sich durch Sprühkondensation mit Metalloxidnanopartikel von Titan, Vanadium und Zirkonium modifizieren lassen. Alternativ ist es möglich, Kohlenstoff und Siliziumdioxid zur Reaktion zu bringen, um mesoskopische Siliziumcarbidröhren zu synthetisieren. Die Vorläuferroute auf der Grundlage von Polyacrylnitril und Eisen- und Kupferoximatkomplexen als Metalloxidvorläufer ermöglicht den Zugang zu CuFeO<sub>2</sub> Nanodrähten mit einer delafossitartigen Struktur über ein zweistufiges Sinterverfahren.

---



---

## Abstract

In this thesis the possibilities of the electrospinning process for the synthesis of different oxide and carbon based fibre and tube materials and their application in the fields of photocatalysis, carbon monooxide oxidation and lithium-ion batteries is shown. Two commercial polymers - polystyrene and polyacrylonitrile - were used as base materials in a template and a precursor synthesis. Results from the template route were titanium dioxide and silicon dioxide tubes and fibres with a macroporous core. A pseudomorphic transformation of the silica material enables the formation of mesoporous MCM-41 with specific surfaces of more than 1000 m<sup>2</sup>/g. A modification with metal oxide nanoparticles, with different functional groups, of the pore size and of the wall thickness is possible by additives and post synthesis grafting. Additionally, the formation of zinc oxide tubes with a nanosheeted wall structure is shown by a hydrothermal synthesis. If the polystyrene is used as carbon source, glassy carbon like carbon tubes were formed which can be modified with TiO<sub>2</sub>, VO<sub>x</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanoparticles by spray condensation. Carbon and silica can also react to mesoscopic siliconcarbide tubes. CuFeO<sub>2</sub> delafossite type nanowires were built of iron and copper oximate complexes from a precursor route based of polyacrylonitrile and a two steps sintering process.

---





---

## Veröffentlichungen

J. Patzsch und J. J. Schneider, "Pseudomorphic transformation of amorphous silica microtubes into mesoporous MCM-41 type silica tubes. Synthesis, characterization and surface functionalization with titania, vanadia and zirconia", *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 1451.

J. Patzsch, I. Balog, P. Krauß, Ch. W. Lehmann und J. J. Schneider, "Synthesis and characterization of CuFeO<sub>2</sub> delafossite type inorganic wires using Fe and Cu single source molecular precursors", *RSC Adv.*, **2014**, 4, 15348.

## Tagungsbeiträge

Vortrag „Electrospun polystyrene fibres as templates for hierarchical, highly porous silica MCM-41 materials“ bei „Electrospinning, Principles, Possibilities and Practice 2012“ 21.–22. März 2012, Institute of Physics, London, UK.

Poster „Elektrogesponnene Polystyrolfasern als Templat für hierarchisch aufgebaute hoch poröse Silicat MCM-41 Materialien“ auf der „GDCh Wissenschaftsforum 2013“ 1.-4. September 2013, Darmstadt, Deutschland.

## Erklärung

Diese Arbeit wurde nach der neuen deutschen Rechtschreibung nach den Vorgaben des Dudens (26. Auflage, Bibliographisches Institut, Berlin) verfasst. Daher wird für Silizium, Silikat und Kobalt die deutsche Schreibweise verwendet. Alternativ dazu ist die chemische Schreibweise in Form von Silicium, Silicat und Cobalt, wie sie beispielsweise im *Lehrbuch der anorganischen Chemie* von Arnold Fr. Holleman, Nils Wiberg und Egon Wiberg (102. Auflage, de Gruyter, Berlin) Verwendung findet, möglich.

Der Ausdruck Sphäre wird im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um kugelförmige Objekte in kurzer Form zu bezeichnen.

---



---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Theoretische Grundlagen .....	5
2.1	Technik des Elektrosinnens .....	5
2.1.1	Grundlagen des Elektrosinnens .....	6
2.1.2	Einfluss der Spinnparameter .....	7
2.1.3	Auftreten verschiedener Fasermorphologien .....	10
2.1.4	Elektrogesponnene Fasern aus Polystyrol und –acrylnitril .....	13
2.2	Strukturierte Funktionsmaterialien durch Elektrosinnen .....	17
2.2.1	Exotemplatsynthese .....	18
2.2.2	Endotemplatsynthese .....	19
2.2.3	Direktspinnverfahren über die Vorläuferroute .....	20
2.3	Anwendungen der strukturierten Funktionsmaterialien .....	22
2.3.1	Photokatalytischer Farbstoffabbau am Beispiel von Methylenblau .....	22
2.3.2	Katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonooxid .....	26
2.3.3	Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien .....	28
3	Elektrosinnen von Polymerfasern .....	31
3.1	Elektrosinnen von Polystyrolfasern .....	31
3.1.1	Einfluss der Spinnparameter auf die Polystyrolfasern .....	31
3.1.2	Faserstruktur von elektrogesponnenen Polystyrol .....	34
3.1.3	Funktionalisierung der Polystyroloberfläche .....	36
3.2	Elektrosinnen von Polyacrylnitrilfasern .....	38
4	Synthese und Charakterisierung von metalloxidischen Materialien .....	41
4.1	Synthese und Charakterisierung von Siliziumdioxidröhren .....	41
4.1.1	Synthese und Materialeigenschaften der Siliziumdioxidröhren .....	42
4.1.2	Modifizierung der Siliziumdioxidröhren mit Metalloxidnanopartikeln .....	46
4.1.3	Umwandlung des Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposites zu Siliziumdioxid- röhren .....	49
4.2	Synthese und Charakterisierung von Röhren und Kern-Schale-Fasern mit MCM-41 Struktur .....	53
4.2.1	Synthese von Röhren mit MCM-41 Struktur .....	54
4.2.2	Synthese von dickwandigen Röhren mit MCM-41 Struktur .....	57
4.2.3	Synthese von Kern-Schale-Fasern mit MCM-41 Struktur .....	60
4.2.4	Einbringen von Metallocendichlorid-Komplexen in MCM-41 Poren .....	63
4.2.5	Funktionalisierung der MCM-41 Oberfläche mittels Silanisierung .....	68
4.2.6	Porenaufweitung der dünnwandigen Röhren mit MCM-41 Struktur .....	73
4.3	Templatgestützte Synthese von Titandioxid Fasern und Röhren .....	79
4.3.1	Synthese von Titandioxid Faser- und Röhrenstrukturen .....	79
4.3.2	Synthese von TiO <sub>2</sub> -Fasern mit gemischtphasiger Zusammensetzung .....	83
4.4	Templatgestützte Synthese von Zinkoxid Röhren .....	86
4.4.1	Charakterisierung der Zinkoxidröhren .....	87
4.4.2	Zeitliche Entwicklung der ZnO Röhrenbildung .....	90
4.4.3	Synthese und Charakterisierung von ZnO/TiO <sub>2</sub> Kompositfasern .....	92
5	Templatgestützte Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoffröhren und -fasern .....	95

5.1	Templatgestützte Synthese und Charakterisierung von SiO <sub>2</sub> /Kohlenstoff-Kompositen und Kohlenstoffröhren.....	96
5.1.1	Synthese der Komposit- und Kohlenstoffröhren.....	96
5.1.2	Charakterisierung der Komposit- und Kohlenstoffröhren.....	98
5.2	Templatgestützte Synthese von Siliziumcarbid Röhren .....	106
5.3	Synthese von Kohlenstofffasern aus gesponnenen Polyacrylnitril .....	109
5.4	Modifikation der Kohlenstoffmaterialien mit Metalloxidpartikeln .....	112
5.4.1	Aufsprühen von Metallsalzlösungen auf Polymerfasern .....	112
5.4.2	Aufsprühen von Metallsalzlösungen auf Kohlenstoffröhren und -fasern .....	117
6	Templatgesteuerte Synthese und Charakterisierung von delafossitartigen CuFeO <sub>2</sub> Fasern .....	123
6.1	Synthese und Charakterisierung der molekularen Vorläufer .....	125
6.1.1	Synthese und Charakterisierung des Kupfer(II)-Oximatkomplexes .....	125
6.1.2	Synthese und Charakterisierung der Eisenoximatkomplexe.....	129
6.2	Bildung des delafossitartigen Mischoxids CuFeO <sub>2</sub> aus den Oximatkomplexen ...	149
6.3	Einstellung der Spinnparameter der Oximat/PAN-Spinnlösung .....	151
6.4	Umwandlung der Oximat/PAN-Komposit-Fasern zu CuFeO <sub>2</sub> .....	154
7	Anwendungen .....	157
7.1	Photokatalytischer Schadstoffabbau durch strukturierte TiO <sub>2</sub> und ZnO Materialien .....	157
7.2	Katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonooxid durch strukturierte Katalysatormaterialien .....	161
7.3	Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien .....	163
8	Zusammenfassung.....	169
9	Experimentelle Bedingungen.....	173
9.1	Verwendete Chemikalien und analytische Geräte.....	173
9.1.1	Eingesetzte Chemikalien .....	173
9.1.2	Analytische Untersuchungsmethoden.....	174
9.2	Elektrospinnen der Polymerfasern.....	175
9.2.1	Elektrospinnen und Funktionalisierung von Polystyrolfasern.....	175
9.2.2	Elektrospinnen von Polyacrylnitrilfasern.....	176
9.3	Synthese von strukturierten Siliziumdioxidmaterialien .....	176
9.3.1	Synthese von Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositfasern und Siliziumdioxidröhren.....	176
9.3.2	Modifizierung der Siliziumdioxidröhren.....	176
9.3.3	Synthese von Siliziumdioxidröhren mit unterschiedlicher Wandstärke und MCM-41 Struktur .....	177
9.3.4	Synthese von Kern-Schale-Fasern mit MCM-41 Struktur.....	177
9.3.5	Grafting von Cp <sub>2</sub> MCl <sub>2</sub> -Komplexen .....	177
9.3.6	Funktionalisierung von SiO <sub>2</sub> Röhren mit MCM-41 Struktur mittels Silanisierung .....	178
9.3.7	Synthese von SiO <sub>2</sub> Röhren mit MCM-41 Struktur mit aufgeweiteten Poren ...	178
9.4	Synthese von Titandioxid Fasern und Röhren .....	178
9.5	Synthese von Zinkoxidröhren und ZnO/TiO <sub>2</sub> -Hybridfasern .....	179
9.6	Synthese von Kohlenstoffröhren.....	179
9.6.1	Synthese von Siliziumdioxid-Carbon-Komposit- und Kohlenstoffröhren .....	179

9.6.2	Synthese von SiC Röhren.....	179
9.6.3	Synthese und Karbonisierung der Polyacrylnitrilfasern .....	180
9.6.4	Synthese von MO <sub>x</sub> -Kohlenstoffröhren und -fasern .....	180
9.7	Synthese von Delafossitmaterialien.....	180
9.7.1	Synthese des 2-(Methoxyimino)propionsäure Liganden .....	180
9.7.2	Synthese von Diaquabis[2-(methoxyimino)propanoato]kupfer(II) .....	180
9.7.3	Synthese der Oximatkomplexe FeL <sub>2</sub> 1 und [Fe <sup>III</sup> Fe <sup>II</sup> O(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> L <sub>6</sub> ] 2c.....	181
9.7.4	Synthese des Eisenoximatkomplexes [Fe <sup>III</sup> O(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> L <sub>6</sub> ][HCO <sub>3</sub> ] 2b .....	181
9.7.5	Synthese der Eisenoximatkomplexe [Fe <sup>III</sup> O(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> L <sub>6</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] 2a und Na <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> O <sub>2</sub> L <sub>10</sub> ] 3.....	182
9.7.6	Bestimmung der Zwischenphasen der CuFeO <sub>2</sub> Synthese.....	182
9.7.7	Spinnen der PAN-Oximatfasern und Prozessierung zu CuFeO <sub>2</sub> Nanofasern	182
9.8	Anwendungen .....	183
9.8.1	Photokatalytischer Farbstoffabbau am Beispiel von Methylenblau.....	183
9.8.2	Katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonoxid.....	183
9.8.3	Bau der Li-Ionenbatterien .....	183
	Literaturverzeichnis.....	CLXXXV
	Abbildungsverzeichnis .....	CXCIX
	Schemataverzeichnis.....	CCVII
	Tabellenverzeichnis .....	CCIX
	Abkürzungsverzeichnis .....	CCXI
	Zusätzliche Abbildungen.....	CCXIV
	Kristalldaten.....	CCXI



---

## 1 Einleitung

---

Im Zuge des technischen Fortschritts und der wissenschaftlichen Forschung rückte die Nano- und Mikrostrukturierung in den letzten Jahren immer mehr in den Blickpunkt des Interesses, um bereits bekannten Materialien neue Eigenschaften zu verleihen und dadurch u. a. auch neue Materialkomposite zu erzeugen. Dies konnte u.a. durch die Strukturierung in Form von Nanopartikeln, von dünnen Schichten oder nanoskopischen Formkörpern, wie Sphären, Stäben oder Röhren realisiert. Die Technik des Elektrosplinnens stellt dabei eine interessante Methodik dar, um auf einfachem Wege ultradünne Faserstrukturen zu synthetisieren. Namentlich abgeleitet ist diese Methode von der klassischen Textilfasererzeugung und wurde zunächst ausschließlich dazu verwendet, um Faservliese aus Polymeren herzustellen [1]. Durch die Modifikation des Verfahrens konnte die Bandbreite der möglichen Materialien deutlich erhöht werden, so dass auch faserförmige Keramiken, Metalle, Kohlenstoffe oder Komposite aus diesen synthetisiert werden konnten [2]. Insbesondere durch letztere lassen sich die Eigenschaften verschiedener Materialien miteinander kombinieren. Die Besonderheit des Elektrosplinnens gegenüber anderen Strukturierungsmethoden, wie z. B. dem Erzeugen dünner Schichten, ist deshalb ihre Vielseitigkeit. Es lassen sich gesponnene Strukturen auf Trägern aufbringen oder auch frei tragende Faservliese erzeugen. Die Methode ist sowohl auf natürliche wie auch synthetische Polymere anwendbar, die zusätzlich mit Chromophoren, Nanoteilchen oder Wirkstoffen beladen sein können [2]. Zudem sind komplexe Morphologien wie Kern-Schale-Fasern, Röhren, geordnete Faserstrukturen bis hin zu Einzelfasern möglich. Zum Anderen zeichnen sich die Nanofasern durch ihre 1D Charakteristik aus. Senkrecht zur Faserachse sind der Stofftransport und die Elektronendiffusion stark limitiert und entlang der Faser tritt eine hohe Orientierung der Oberflächenfunktionalitäten auf. Betrachtet man die gesponnenen Fasern als geschlossenes Vlies, so zeigt sich, dass sich dieses als eine Membran mit einer hohen Porosität darstellt. Werden die Nanofasern zudem in nanokristalliner Form hergestellt, lässt sich mit ihnen z.B. in einer Katalyse zusätzlich die leichte Abtrennbarkeit vom Reaktionsmedium der mikroskopischen Objekte mit der hohen Reaktivität von Nanopartikeln verbinden.

In dieser Arbeit finden die kommerziell erhältlichen und großtechnisch etablierten Polymere Polystyrol und Polyacrylnitril Anwendung, da sich diese leicht verspinnen lassen. Ersteres bietet die Möglichkeit Fasern mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich zu erzeugen, während das Zweite dafür bekannt ist, sich zu leitfähigen Kohlenstofffasern karbonisieren zu lassen. Ziel war es daher, diese Polymere als Grundlage zu nutzen, um auf verschiedenen Wegen oxidische bzw. kohlenstoffbasierende Faser- bzw. Röhrenkomposite zu erzeugen

---

und zu testen, welche Vorteile diese Strukturierung bietet. Die gewählten Anwendungsfelder sind durch den photokatalytischen Schadstoffabbau, die Oxidation von gasförmigen Schadstoffen und als Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen Batterien breit gefächert, um eine Vielzahl verschiedener Erfordernisse zu berücksichtigen.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich zunächst mit der Fragestellung, wie die elektrogesponnenen Polystyrolfasern als Templat für die Synthese von metalloxdischen Röhren am Beispiel von Siliziumdioxid, Titanoxid und Zinkoxid genutzt werden können. Um Fasern mit einer möglichst hohen aktiven Oberfläche zu erhalten, wurde versucht diese mit einer strukturierten Oberfläche zu erzeugen. Von Siliziumdioxid war bekannt, dass sich dieses leicht in poröser Form darstellen lässt und sich gut als Substrat für verschiedenartige katalytische Nanopartikel eignet [3]. Desweiteren ist die Umwandlung von vorgeformten Siliziumdioxid Objekten durch sogenannte „pseudomorphe Transformation“ in das mesoporöse Material MCM-41 unter Erhalt der spezifischen Morphologie beschrieben [4]. Allerdings wurde diese Methode vorwiegend zur Transformation von kompaktem Material, wie Sphären [5] oder Fasern [6], genutzt. Röhrenförmiges MCM-41 Material war zwar bekannt [7], allerdings wurde dieses durch eine aufwendige Hydrothermalmethode erzeugt. Ziel war daher die Synthese von porösen Röhren durch die Kombination aus der Strukturierung des Elektrosinnens mit einer gefolgten Umwandlung deutlich zu vereinfachen. Titandioxid und Zinkoxid weisen eine deutlich geringere spezifische Oberfläche auf, stehen aber aufgrund ihrer großen Bandlücke ebenfalls im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Diese macht sie interessant für Anwendungen, die im Zusammenhang mit der Absorption von Licht, wie z. B. dem photokatalytischen Schadstoffabbau oder Solarzellen stehen. Im Falle von Titandioxid war bekannt, dass sich Template mit einem Sol-Gel-Verfahren vergleichbar zum Siliziumdioxid abformen lassen, während für Zinkoxid ein direktes strukturiertes Abscheiden der Wurtzitphase nicht möglich ist [8]. Als Alternative ist in der Literatur ein schichtförmiger Zinkvorläufer beschrieben, mit dem sich Trägeroberflächen beschichten [9][10] und aus dem Sphären [11] erzeugen lassen. Dieser lässt sich direkt ohne Strukturverlust in das Oxid umwandeln. Die in dieser Arbeit behandelte weniger stabile Morphologie der Röhren war hingegen noch nicht bekannt

Neben der Möglichkeit elektrogesponne Polymere als Templat für oxidische Verbindungen zu nutzen, besteht eine weitere darin, diese als Quelle für strukturierte Kohlenstoffmaterialien zu verwenden. Diese sind besonders im Zusammenhang mit Oxiden interessant, die Lithium interkalieren können, da die meisten oxidischen Materialien im Gegensatz zu Kohlenstofffasern nur eine geringe intrinsische Elektronenleitfähigkeit aufweisen. Daher setzt sich der zweite Teil der vorliegenden Arbeit mit der Umwandlung der Polymerfasern in 1D



---

Kohlenstoff und dem Aufbringen von oxidischen Nanopartikeln auf deren Oberfläche auseinander. Ziel war es zu zeigen, dass derartige Oxid/Kohlenstoff-Komposite als Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien dienen können, da die Interkalationseigenschaften der Oxide durch „Kohlenstoffkabel“ um eine gute Leitfähigkeit erweitert werden. Somit könnte auf die übliche Praxis verzichtet werden, bei der das Oxid in einem Gemisch aus einem Polymer und Kohlenstoffpulver suspendiert auf den Stromsammel aufgebracht wird. Dies brächte den Vorteil mit sich, dass die Diffusionswege reduziert und die Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrodenmaterial erhöht werden könnten.

Im dritten Teil der Arbeit steht die Erzeugung von delafossitartigen  $\text{CuFeO}_2$  Nanodrähten im Fokus. Von dem Material war bekannt, dass es eine besonders hohe elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu anderen Vertretern aus der Gruppe der delafossitartigen  $\text{CuMO}_2$  Mischoxide hat [12]. Allerdings war nur die Synthese von  $\text{CuAlO}_2$  Fasern durch einen Elektrospleinprozess bekannt [13]. Bei dieser werden als Metallvorläufer Salze im Polymer mitversponnen und die erhaltenen Fasern anschließend einer thermischen Behandlung unterzogen. Die dabei intermediär entstehenden Metalloxide reagieren bei hohen Temperaturen von etwa  $1000^\circ\text{C}$  über eine Festkörperreaktion zu einem delafossitartigen Mischoxid [14]. Für die Synthese von besonders dünnen  $\text{CuFeO}_2$  1D Strukturen wäre in diesem Fall die mechanische und thermische Belastung zu hoch gewesen und hätte einen Morphologieverlust zur Folge gehabt. Daher wurden statt Metallsalzen die Komplexe der 2-(Methoxyimino)propionsäure, auch kurz Oximate genannt, als Edukte gewählt. Diese lassen sich bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen unter Freisetzung gasförmiger oder flüssiger Nebenprodukte zersetzen. Bereits bei Temperaturen von ca.  $100^\circ\text{C}$  lässt sich die Bildung von selbsttragenden Grünkörpern beobachten, so dass die Synthese des  $\text{CuFeO}_2$  Mischoxids unter besonders milden Bedingungen in Faserform möglich schien. Über den Einsatz der Oximatkomplexe im Elektrospleinprozess lagen bisher keine Erfahrungswerte vor. Allerdings war bekannt, dass diese in gelöster Form über einen längeren Zeitraum stabil vorliegen und somit eine grundlegende Anforderung für deren Anwendung im Elektrospleinverfahren erfüllt ist.



---

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Technik des Elekterspinnens

---

Die Grundlage für alle strukturierten Funktionsmaterialien dieser Arbeit bildet das Elektrosponnen, auch elektrostatisches Spinnen genannt. Es stellt eine Methode dar, um kontinuierlich ultradünne Fasern, vorwiegend aus Polymerlösungen oder –schmelzen, mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern bis hinab zu einigen 100 Nanometern herzustellen [2]. Es lassen sich aber auch extrem dünne Fasern mit wenigen Nanometer Dicke erzeugen [15]. Die erhaltenen Fasern können in variabler Gestalt z.B. als Kern-Schale-Fasern (engl. *core-shell-fibres*) [16], Hohlfasern bzw. Röhren [17], Bändern [18], porösen Fasern [19] und Anordnung bzw. als gerichtete Einzelfasern [20] oder geordneten Faserstruktur [21][22] erzeugt werden. Zudem ist es möglich die Spinnlösungen mit einer Vielzahl von Additiven, wie weiteren Polymeren [17], niedermolekularen Substanzen [23][24], Salzen [25] oder Partikeln [26] zu versehen, um die Eigenschaften der Fasermaterialien zu erweitern bzw. zu modifizieren.

Grundlage des Elektrosponnverfahrens bildet das Elektrosprühen (engl. *electrospraying*), welches bereits 1902 von C. F. Cooley und W. J. Morton patentiert wurde [27][28]. Dabei wird die Oberflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens durch das Anlegen einer Spannung überwunden, so dass ein dünner Flüssigkeitsstrahl (engl. *jet*) austritt. Im Falle niedermolekularer Flüssigkeiten zerfällt dieser zu kleinen Tröpfchen, es kommt zum Elektrosprühen. Werden höher molekulare Flüssigkeiten, wie beispielsweise Polymere, eingesetzt, bleibt der Strahl aufgrund der höheren Viskosität erhalten und es können Fasern gewonnen werden. Diese Technik wurde 1929 erstmals von A. Formhals patentiert [29]. Aber erst in der Mitte der 1990er Jahre rückte mit dem verstärkten Interesse von im Submikrometerbereich strukturierten Materialien das Elektrosponnen durch die Arbeiten von D. H. Reneker wieder in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses [30][31]. Dabei zeigte sich, dass dieses Verfahren trotz seiner apparativen Schlichtheit – bereits mit einem Hochspannungsgerät, zwei Elektroden und einem Vorratsgefäß lassen sich Fasern erzeugen – von einer hohen Komplexität geprägt ist. Grund dafür ist der vielfältige Einfluss von Umgebungs- und Lösungsparametern, die deutlich das Spinnergebnis beeinflussen. Da das Erzeugen von gleichförmigen, zylinderförmigen Polymerfasern eine grundlegende Technik für die vorliegende Arbeit darstellt, soll zunächst auf die Entstehung der Fasern während des Spinnens, die Haupteinflussfaktoren auf den Spinnvorgang und die erzielbaren Fasermorphologien eingegangen werden.

---

### 2.1.1 Grundlagen des Elektrospins

---

Eine einfache Anlage zum Elektrospinnen besteht aus einem Hochspannungsnetzteil, einem Vorratsgefäß mit einer metallischen Kapillare bzw. Kanüle, die oft zu gleich als Elektrode dient, und einer Gegenelektrode in einem Abstand von typischerweise 10 bis 25 cm. In dem verwendeten Laboraufbau (Abb. 1) wird die durch ein Hochspannungsnetzteil erzeugte Hochspannung zwischen der Gegenelektrode und einer zusätzlichen Stabelektrode angelegt, die in die Spinnlösung eintaucht. Vor der Synthese wird die kupferne Gegenelektrode mit Alufolie umwickelt, um die erhaltenen Fasern leichter abnehmen zu können. In Abhängigkeit von der Art der Spinnlösung stehen eine Stabelektrode aus Kupfer oder Edelstahl zu Wahl, um Kupferkontaminationen bei eisenhaltigen Lösungen zu vermeiden. Der gesamte Aufbau wird von einer Box aus Kunststoff umschlossen, die mit einer Abluftabsaugung versehen ist.

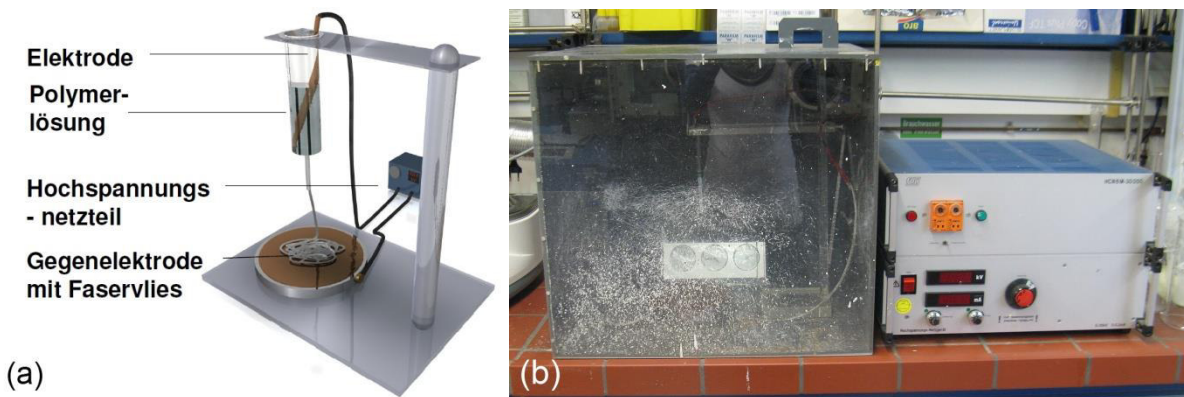


Abb. 1: a) Schematischer Aufbau und b) praktische Umsetzung der genutzten Spinnapparatur.

Beim Anlegen einer Spannung, typischerweise zwischen 10 bis 30 kV (es fließen nur geringe Ströme im Bereich von einigen 100 nA bis wenigen mA), wird der aus der Kanüle austretende Tropfen konusförmig in Richtung der Gegenelektrode verformt und es tritt ein dünner Flüssigkeitsstrahl aus der Spitze des sogenannten Taylor-Konus aus (Abb. 2a) [32][33]. Dieser bewegt sich in Richtung Gegenelektrode, wird dabei durch das Verdunsten des Lösungsmittels verjüngt, bevor feste Fasern auf der Gegenelektrode abgeschieden werden [34][35]. Dabei verfolgt der Flüssigkeitsstrahl nur auf einer kurzen Distanz den direkten, geradlinigen Weg (Abb. 2), den größten Anteil bewegt er sich schleifenförmig auf die Elektrode zu [36][37]. Dieser Vorgang lässt sich als Überlagerung mehrerer physikalischer Prozesse beschreiben [36]–[39]. Die durch die Oberflächenspannung bedingte Rayleighinstabilität tritt auch bei der Fadenbildung aus Lösungen in der Abwesenheit von elektrischen Feldern auf und bewirkt eine perlenkettenartige Anordnung von Tropfen innerhalb der Fasern oder den Zerfall des Strahls in Tropfen [40]–[43]. Zwei weitere

---

Instabilitäten – die axisymmetrische und die Biegungsinstabilität (engl. *bending instability*) – werden durch Induktion und den Transport von Ladungen innerhalb des Flüssigkeitsstrahls durch das elektrische Feld hervorgerufen und sind entscheidend für die Verstreckung des Strahls [36]-[39]. Bei der erstgenannten führen Schwankungen der Ladungsdichte an der Oberfläche zu statistischen Radiusschwankungen des Fadens, deren Folge die Bildung von perlenkettenartigen Tropfen bzw. Verdickungen (engl. *beads*) innerhalb der Fasern sein kann. Meist wird versucht diesen Effekt durch die Wahl entsprechender Spinnparameter weitestgehend zu unterdrücken. Maßgeblich für die Ausbildung der Faser ist die Biegungsinstabilität. Durch die Ausbildung von Oberflächenladungen und die sich daraus ergebende elektrostatische Abstoßung wird die Faser seitlich ausgelenkt [36]. Der gerade Abschnitt des Flüssigkeitsstrahls biegt sich und bildet horizontale Schleifen, deren Durchmesser stetig innerhalb einer konusförmigen Umhüllenden zu nimmt (Abb. 2b). In dieser Zeit wird der Strahl sehr stark gestreckt und in Folge verjüngt, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft und die Faser erstarrt ist. Ab diesem Punkt ist sie resistent gegen die genannten Instabilitäten und wird auf der Gegenelektrode abgeschieden.

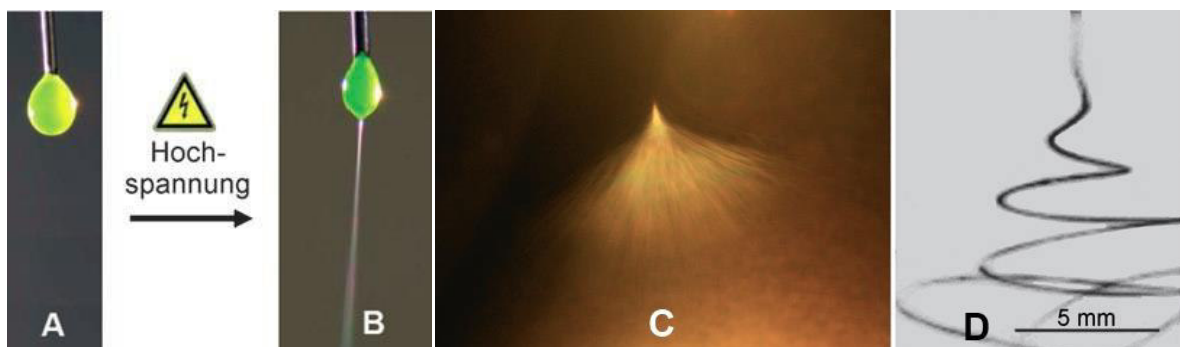


Abb. 2: 5% Polyethylenoxidlösung (gefärbt mit Fluoreszein): A) Tropfen ohne elektrische Spannung, B) bei einer angelegten Hochspannung von 20 kV und dem austretenden Flüssigkeitsstrahl, C) Fotografie der konusförmigen Umhüllenden und D) Hochgeschwindigkeitsaufnahme eines einzelnen Polymerstrahls [1][37].

---

### 2.1.2 Einfluss der Spinnparameter

---

Die verschiedenen Einflüsse auf den Spinnprozess lassen sich in drei Hauptgruppen – Lösungseigenschaften, Prozess- und Umweltparameter - einteilen, auf die im Folgenden detailliert eingegangen wird. Dabei muss berücksichtigt werden, dass bei dem gewählten Aufbau nur die Lösungseigenschaften und Prozessparameter variiert werden können, um die Faserstruktur zu beeinflussen.

---

## I) Lösungseigenschaften

Unter dem Begriff der Lösungseigenschaften werden vor allem die Viskosität, die Leitfähigkeit und die Oberflächenspannung der zu verspinnenden Polymerlösung zusammengefasst, denn diese haben den größten Einfluss auf das Spinnergebnis. Ihre optimalen Werte sind stark vom gewählten System aus Polymer und Lösungsmittel(-gemisch) abhängig und können daher sehr stark variieren. Häufig wird aber ein Lösungsmittelgemisch aus einem hoch- und einen niedrigsiedenden Lösungsmittel gewählt, um homogene zylindrische Fasern zu gewinnen.

Die Viskosität wird vor allem durch die Konzentration an Polymer und dessen Molekulargewicht bestimmt. Geeignete Werte zum Verspinnen gleichförmiger zylindrischer Fasern bewegen sich im Allgemeinen zwischen einigen 10 und 100 mPas<sup>-1</sup> [44][45]. Zu niedrig viskose Lösungen, bedingt durch ein zu geringes Molekulargewicht oder Polymerkonzentration, können nicht versponnen sondern nur versprüht werden. Mit steigender Konzentration bzw. zu nehmenden Molekulargewicht können sich die Polymerelemente miteinander „verhaken“ (engl. *entanglement*) und sich Fasern ausbilden. Diese weisen zunächst noch zahlreiche Verdickungen auf, bis die Viskosität so hoch ist, dass der Einfluss der Rayleighinstabilität zurückgedrängt wird und die Fließbeweglichkeit innerhalb der Lösung zu gering ist, um Tropfen zu formen. Mit steigender Viskosität ist typischerweise eine Erhöhung des Faserdurchmessers und eine gleichmäßigere zylindrische Gestalt zu beobachten. In Folge der erhöhten Viskosität bzw. geringeren „Beweglichkeit“ wird der Polymerstrahl in geringeren Maße verstreckt und die Biegungsinstabilität kann erst zu einem späteren Zeitpunkt einsetzen, wodurch sich die Zeitspanne der Einflussnahme der Instabilitäten auf Formierung der Faser sinkt [46]. Erreicht die Viskosität einen kritischen Wert kommt kein Spinnvorgang mehr zustande, da es zum Verstopfen der Kanüle kommt.

Die Oberflächenspannung beeinflusst maßgeblich die Ausbildung von spindelförmigen Verdickungen. Es kann verallgemeinert werden, dass in Systemen mit hoher Oberflächenspannung diese vermehrt auftreten als es bei solchen mit niedriger der Fall ist [47]. Daher besteht die Möglichkeit der Spinnlösung entsprechende Additive, wie Tenside [44][45], zu zusetzen, um gleichförmige glatte Fasern zu erhalten.

Die Leitfähigkeit wirklich sich vorwiegend auf die Verstreckung und damit auf die Faserdicke aus, in dem sie die elektrostatische Abstoßung und somit die axisymmetrische bzw. die Biegungsinstabilität beeinflusst. Wird die Zahl an Ladungsträgern durch die Zugabe von Salzen erhöht, steigt die Abstoßung während der Verstreckung und der Faserdurchmesser

---

nimmt ab, so dass gleichmäßige Fasern mit Durchmessern bis zu wenigen Nanometern hergestellt werden können. Alternativ kann diese Variationsmöglichkeit auch genutzt werden, um das Auftreten von perlenkettenartigen Verdickungen zu unterdrücken oder die angelegte Spannung zu reduzieren [48].

## II) Prozessparameter

Unter den Prozessparametern versteht man im Allgemeinen die variablen Faktoren bezogen auf die Spinnapparatur, wie die angelegte Spannung, die Flussrate, der Elektrodenabstand und der Kanülendurchmesser. Die Temperatur der Spinnlösung kann in diese Gruppe fallen, sofern der Aufbau, wie beim Elektrosplennen aus Polymerschmelzen, eine Variation zulässt. Bei der verwendeten Spinnapparatur ist aber keine Einflussnahme auf die Temperatur der Lösung und der Flussrate möglich. Daher wird in vergleichenden Experimenten stets davon ausgegangen, dass letztere bei gleichem Füllstand nahezu konstant ist.

Die angelegte Spannung, d.h. die wirkende Feldstärke, ist dabei von den genannten Faktoren am einflussreichsten für einen stabilen Spinnprozess, da diese direkt auf die Beschleunigung des Flüssigkeitsstrahls Einfluss nimmt. Dabei hat die Polung der Elektroden oder Einsatz von Gleich- oder Wechselstrom im Allgemeinen keinen Einfluss auf das Synthesergebnis. Nur in einigen wenigen Fällen konnte bei der Verwendung einer Wechselspannung eine verbesserte Orientierung oder höhere Faserdichte festgestellt werden [49]. Zudem konnten mit Hilfe einer unterschiedlichen elektrischen Polung im Falle von Polyamidfasern (PA-Fasern) verschiedene Fasermorphologien erhalten werden [50]. Generell bewirkt der Anstieg der Feldstärke einen erhöhten Materialtransport. Aber ein erhöhter Faserdurchmesser kann damit nur bedingt erzielt werden, da es zeitgleich zu einer verstärkten Verstreckung kommt. Bei zu hohen Spannungen kann es demnach auch zu reduzierten Faserdurchmessern kommen [51]. Weiterhin könnte die elektrostatische Aufladung der bereits gesponnenen Fasern und damit auch ihre Zahl und Anordnung auf dem Substrat eine große Bedeutung haben.

Der Einfluss des Abstandes zwischen Kanüle und Gegenelektrode ist im Vergleich zum angelegten Feld gering, wenn auch eine größere Distanz zu einer verstärkten Verstreckung und damit zu dünneren Fasern führen kann. Allerdings ist dies nur der Fall, solange der Flüssigkeitsstrahl noch Lösungsmittel enthält. Eine Erhöhung der Distanz über 15 cm hat auf die Faserbildung meist keine Konsequenzen. Gleiches gilt für den Kanülendurchmesser, der gerade so groß gewählt werden sollte, dass ein gleichmäßiger Fluss der Polymerlösung gegeben ist ohne einen Widerstand darzustellen. Generell gilt je kleiner die Öffnung, desto dünnere und homogenere Fasern können gesponnen werden [52].



---

### III) Umweltparameter

Unter den Umweltparametern werden die äußeren Faktoren, wie Luftfeuchtigkeit und Umgebungs- bzw. Lösungstemperatur, zusammengefasst. Insbesondere die Luftfeuchtigkeit kann einen starken Einfluss auf die Oberflächenstruktur, d.h. auf die Ausbildung von Poren, haben, worauf im Abschnitt 2.1.3 über das Auftreten verschiedener Morphologien noch detailliert eingegangen wird. Auch auf das Spinnverhalten hat die Luftfeuchtigkeit großen Einfluss, so dass es bei zu niedrigen oder zu hohen Werten schwierig sein kann, homogene Fasern zu erhalten bzw. andere Prozessparameter variiert werden müssen. Dies steht im Zusammenhang mit der Verdunstungsrate des Lösungsmittels, welche bei niedriger Feuchtigkeit erhöht bzw. bei hohen Werten reduziert ist. Im ersten Fall sind Fasern mit einem höheren Faserdurchmesser zu erwarten, da der Flüssigkeitsstrahl nur noch über einen kürzeren Zeitraum verstreckt werden kann. Im zweiten Fall können Fasern unter Umständen noch „feucht“ auf der Gegenelektrode abgeschieden werden, worauf diese einen hohen Durchmesser und eine eher filmartige Struktur aufweisen [53]. Ein zusätzlicher Einfluss ergibt sich für Polymere, die wie Polyacrylsäure in Wasser löslich sind und daher aus wässrigen Lösungen versponnen werden. Zudem ermöglicht eine höhere Luftfeuchtigkeit eine beschleunigte elektrische Entladung des Flüssigkeitsstrahls und kann dazu führen, dass kein Spinnvorgang möglich ist.

Die Umgebungstemperatur beeinflusst ebenfalls die Verdunstung des Lösungsmittels über den Dampfdruck der Lösung und nimmt zudem noch Einfluss auf die Viskosität. Damit ist es möglich bei erhöhten Temperaturen (bzw. vorgewärmten Lösungen) aus hochkonzentrierten Spinnansätzen gleichförmige Fasern zu verspinnen [54]. Bei niedrigeren Temperaturen würden sich die gesponnenen Fasern miteinander verbinden und so poröse schwammartige Matten bzw. Gewebe bilden, die z.B. als Membranen genutzt werden können.

---

#### 2.1.3 Auftreten verschiedener Fasermorphologien

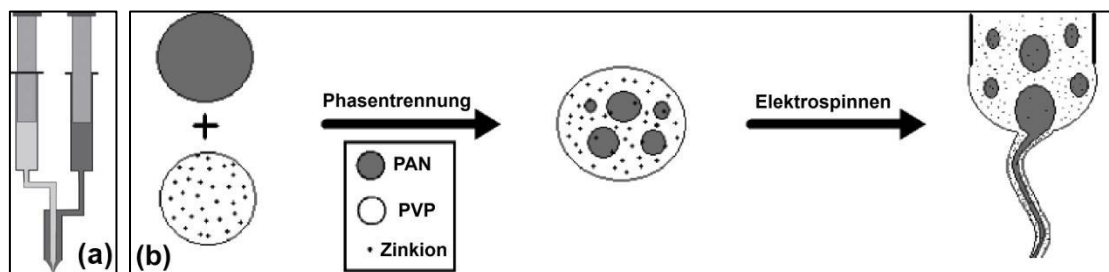
---

Neben dem „Normalfall“ der zylindrischen glatten Faser gibt es weitere Morphologien, die über das Elektrospinnen gezielt erzeugt (oder vermieden) werden können. Ihr Auftreten hängt dabei stark vom gewählten Polymer-Lösungsmittel-System und den gewählten Parametern ab. Im Folgenden soll dabei auf auftretende Phänomene bzw. Morphologien eingegangen werden:



## I) Kern-Schale- und Hohlfasern

Es lassen sich Kern-Schale-Fasern oder Hohlfasern direkt über das Coaxialspinnen gewinnen, bei dem durch zwei konzentrische angeordnete Spinndüsen (Schema 1a) die Polymere versponnen werden. Dabei ist es möglich neben Fasern mit einem durchgehenden Kern auch solche zu erzeugen, die tropfenförmige Einschlüssen im Inneren einer kontinuierlichen Hülle aufweisen. Dies ist für die Anwendung im Bereich der Biologie, z.B. für den Einschluss von fluoreszierenden Proteinen oder die Freisetzung von Wirkstoffen von Interesse, da während des Spinnvorgangs der „innere Tropfen“ keine elektrische Aufladung erfährt und die wirkenden mechanischen Kräfte gering sind [55]. Mit dieser Technik lassen sich durch eine geschickte Lösungsmittelwahl zudem Hohlfasern synthetisieren. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schlägt sich dann das Kernpolymer an den Innenwänden der Schale nieder oder wird in einer Nachbehandlung durch Waschen entfernt. Auf diesem Weg lassen sich z.B. auch oxidische Röhren gewinnen. Beispielsweise kann Mineralöl als Kern und eine Mischung aus Polyvinylpyrrolidon und Titanisopropanol als Schale zusammen aus Ethanol versponnen werden. Nach dem Entfernen des Öls durch Waschen und abschließende Kalzinierung werden Titandioxidröhren erhalten [23][24]. Alternativ lassen sich hohle Fasern oder Kern-Schale-Fasern auch ohne Coaxialaufbau gewinnen (Schema 1b, Abb. 3a), wenn die Materialien bzw. Lösungsmittel so gewählt werden, dass es während des Spinnvorgangs zu einer Entmischung in eine Kern- und eine Schalenphase kommt [17].



Schema 1: Schematische Darstellung a) der Kanülenanordnung für das co-axial Spinnen [1] und b) der Phasentrennung beim Elektrosponnen zur Gewinnung von Röhren bzw. Kern-Schale-Fasern [17].

## II) Bandförmige Fasern

Fasern mit einer bandartigen Struktur (Abb. 3b) treten nur in einem schmalen Konzentrationsbereich auf und lassen sich bislang noch nicht gezielt herstellen, da die Ursachen ihrer Bildung bisher weitgehend ungeklärt sind. Eine Erklärung bietet die Annahme, dass sich während des Spinnvorgangs eine feste Polymerhaut ausbildet, während der innere Bereich des Strahls noch flüssig ist. Verdunstet das Lösungsmittel aus dem Inneren würde der herrschende Luftdruck dazu führen, dass sich zunächst elliptische und daraus folgend flache bandförmige Strukturen bilden. Dieser Prozess würde durch die

---

Ansammlung der elektrischen Ladungen an den schmaleren Enden deutlich begünstigt [18]. Allerdings erklärt dieses Modell nicht, warum sowohl bei höheren wie auch niedrigeren Konzentration zylindrische Fasern gebildet werden und warum als „Zwischenprodukt“ zwischen Zylinder und Band keine unregelmäßig kollabierten Fasern zu beobachten sind.

### III) Perlenkettenartige Fasern

Fasern mit tropfenförmigen Verdickungen (Abb. 3c) treten bei Spinnlösungen mit niedriger Viskosität auf, d.h. wenn die Polymerkonzentration oder das Molekulargewicht zu gering ist. In diesem Fall wirkt sich die Rayleightinstabilität deutlich auf die Bildung des Flüssigkeitsstrahls aus (Kap. 2.1.1). Auch die axisymmetrische und die Biegungsinstabilität haben einen gewissen, wenn auch geringeren, Einfluss auf die Ausbildung von Faserverdickungen. Erstere begünstigt deren Bildung, während durch letztere die entstehenden Verdickungen wieder verstreckt werden können. Daher kann eine Ursache für die Bildung von Verdickungen innerhalb der Faser die zu spät einsetzende Biegungsinstabilität sein, wodurch die Fasern nicht ausreichend verstreckt werden. In diesem Fall ist es möglich den Abstand zur Gegenelektrode, die Ladungsdichte oder Feldstärke zu erhöhen.

### IV) Poröse und oberflächenstrukturierte Fasern

Poröse oder oberflächenstrukturierte Fasern (Abb. 3d) lassen sich gezielt über die Wahl spezifischer Lösungsmittel oder –gemische, die Variation der relativen Luftfeuchtigkeit oder die Verwendung von Polymermischungen erzeugen. Die Entstehung der porösen Fasern basiert dann meist auf Entmischungsprozessen (die Ausnahme bildet das Spinnen bei hoher Luftfeuchtigkeit), bei denen bei der Verdunstung des Lösungsmittels oder –gemisches eine Phasenseparation in polymerreiche und polymerarme Bereiche auftritt. In Folge dessen treten die vormals polymerarmen Zonen in der festen Phase als Poren zutage. Das Auftreten der Phasensegregation lässt sich zumeist aus dem Phasendiagramm ableiten und die Zahl der Poren durch die relativen Anteile der Phasen beeinflussen [19].

Verspinnt man zwei Polymere aus einem Lösungsmittel, beispielsweise Polymerlegierungen (engl. *blend*), kann es bei der Verdunstung des Lösungsmittels ebenfalls zu einer Separation kommen, die entweder zu binodalen oder spinodalen Strukturen innerhalb der Fasern führt. Im ersten Fall ist eine Phase in der anderen dispergiert, während im zweiten beide co-kontinuierlich, d.h. sich gegenseitig durchdringend, vorliegen. Anschließend ist es möglich eine Komponente, analog der Erzeugung hohler Fasern, zu entfernen [56]. Im Fall von binodalen Verhalten entstehen poröse Fasern, bei spinodalen oberflächenstrukturierte Fasern mit periodischer Dichteschwankung. Auch wenn aus einer Lösung von nur einem

---

Polymer und einem Lösungsmittel versponnen wird, kann Porosität auftreten, wie es beim Verspinnen von Polylactid (PLA) aus Dichlormethan der Fall ist. Ursache hierfür ist vermutlich das Überschreiten der Binodalen und die Schaffung eines metastabiles Systems durch Konzentrations- oder Temperaturänderungen [57][58].

Findet der Spinnvorgang in einer Umgebung mit hoher relativer Luftfeuchtigkeit statt, kann es zu Kondensationsprozessen auf der Oberfläche des Polymerstrahls kommen. Dies geschieht, in dem es durch die Verdunstung des Lösungsmittels zu einer (lokalen) Abkühlung des Polymerfilms kommt und sich Wassertropfchen auf der Oberfläche niederschlagen [59]-[61]. An diesen Stellen lassen sich anschließend in der festen Phase Poren in Abhängigkeit von der gewählten bzw. herrschenden Luftfeuchtigkeit beobachten.

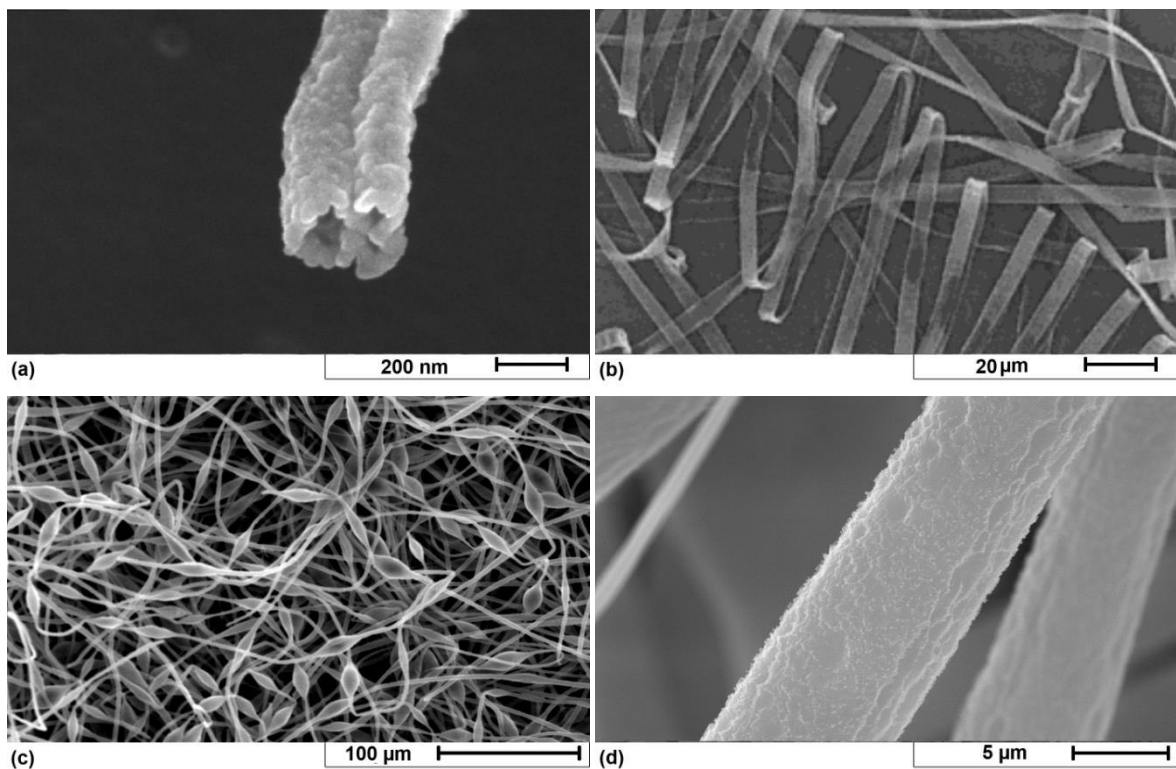


Abb. 3: SEM-Aufnahmen von a) Zinkoxid Nanoröhren [17], b) Polyetherimidbänder versponnen aus einer 10 wt.% Polymerlösung in Hexafluoro-2-propanol [18], c) perlenkettenartigen und d) porösen Polystyrolfasern jeweils aus einer 16 wt.% Polymerlösung in einem THF/DMF-Gemisch.

---

#### 2.1.4 Elektrogenespinnene Fasern aus Polystyrol und -acrylnitril

---

Für diese Arbeit wurden die Polymere Polystyrol und Polyacrylnitril aufgrund ihrer unterschiedlichen spezifischen Eigenschaften ausgewählt. Sie vereint, dass sie bereits großflächig für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden - Polystyrol beispielsweise in Wärmeverbundsystemen bzw. Verpackung von Lebensmitteln und Polyacrylnitril für die Herstellung von Kohlefasern und Textilien - und daher preisgünstig zur Verfügung stehen.

---

## I) Polystyrol

Polystyrol ist ein transparenter, farbloser Kunststoff auf der Basis von Styrol. Durch seine Verformbarkeit ist es ein gern genutztes Material um verschiedene Strukturen wie beispielsweise Sphären [62][63], Bänder [18], perlenkettenartige Fasern [64][65] oder poröse Systeme zu erzeugen [66][67]. Dabei sind viele Morphologien durch die Technik des Elektrosinnens zugänglich und ermöglichen so den Zugang zu einer Vielzahl von Anwendungsgebieten, wie Gassensoren [68] oder Katalysatormaterialien [69] usw. Zumeist wird das geformte Polymer als Templat genutzt, um entsprechende Mikrostrukturen in der Form von Oxiden zu gewinnen [63]. Dafür werden die oberflächenmodifizierten Polystyrolobjekte entweder durch die Abscheidung von Metalloxidverläufern oder durch Oberflächenreaktionen mit eingebrachten funktionellen Gruppen modifiziert. In einem Folgeschritt wird das Templat entweder durch selektives Auflösen durch Lösungsmittel oder durch Kalzinierung entfernt, wodurch die Hohlstruktur erhalten bleibt. Wichtigster Schritt in diesem Prozess ist dabei die Modifikation der hydrophoben und chemisch inerten Oberfläche. Diese lässt sich durch das Einführen spezifischer Funktionalitäten sowohl in einer Eintopfreaktion durchführen, aus der man direkt modifiziertes Polystyrol erhält [70][71], als auch in einer nachfolgenden Reaktion aufbringen, wie durch die schichtweise Selbstanordnung (engl. *layer-by-layer selfassembly technique*) [72][73], Sulfonierungsreaktionen [63] oder dem Ätzen mit Sauerstoffplasma [62][74].

Aufgrund der geringen Erweichtemperatur von Polystyrol von ca. 80°C ist es kein gängiger Ausgangsstoff für die Synthese von Kohlenstoffmaterialien. Aber dennoch konnte gezeigt werden, dass es sich für Bildung von mesoporösen oder makroporösen Kohlenstoffmaterialien durch einen entsprechenden Karbonisierungsprozess eignet [75][76]. Allerdings ist eine Beschichtung beispielsweise mit SiO<sub>2</sub> notwendig, um die erzeugte Morphologie auf den Kohlenstoff zu übertragen [77]. Zudem bietet es aufgrund seiner aromatischen Struktur die Möglichkeit den nicht graphitisierbaren Glaskohlenstoff zu erzeugen. Dieser entsteht, wenn entsprechende organische Quellen unter Sauerstoffausschluss auf Temperaturen bis 3000°C erhitzt werden. Der entstehende poröse Kohlenstoff ist gasundurchlässig und weitgehend chemisch inert [78]. Diese Eigenschaften ergeben sich aus der spezifischen Feinstruktur mit turbostratischer Anordnung der sp<sup>2</sup> basierenden Untereinheiten [79]-[81]. Es bilden sich bei der Umwandlung in Kohlenstoff kurze graphitartige Fragmente in Form von Schleifen, die zum Teil auf Fullerelementen bzw. -fragmenten basieren [78]. Die Größe dieser Zonen nimmt mit steigender Karbonisierungstemperatur deutlich zu (Abb. 4). Dabei werden die Mikroporen der



---

Niedrigtemperaturlaskohlenstoffe verschlossen und es bilden sich Mesoporen mit einem Durchmesser von etwa 5 nm, die durch die von den Fulleren abgeleiteten Strukturen, umschlossen werden [78][82].

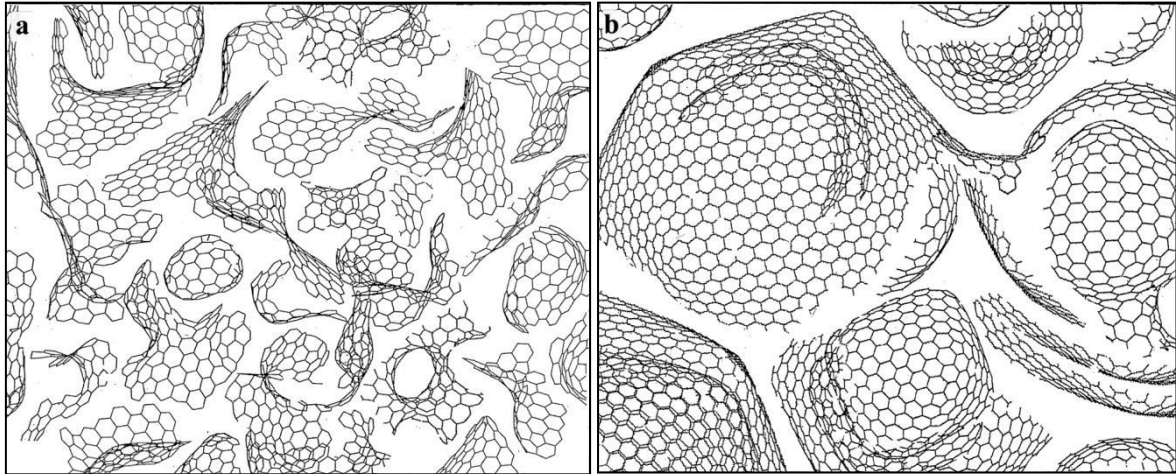


Abb. 4: Modell von a) Niedrigtemperatur- und b) Hochtemperaturlaskohlenstoff nach Harris [78].

## II) Polyacrylnitril

Polyacrylnitril ist ein harter und chemikalienresistenter Kunststoff auf der Basis von Acrylnitril. Ihn zeichnet im Gegensatz zu Polystyrol aus, dass sein Schmelzpunkt oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt und daher die Morphologie bei der Karbonisierung ohne zusätzliche Beschichtung erhalten werden kann. Elektrospinnen bietet in dieser Hinsicht die Möglichkeit den Faserdurchmesser im Vergleich zur konventionellen industriellen Kohlefasern von 5 bis 10  $\mu\text{m}$  deutlich bis auf wenige hundert Nanometer zu reduzieren [83]. Die erhaltenen Kohlenstoffnanofasern weisen eine hohe spezifische Oberfläche, mechanische Belastbarkeit, gute thermische und elektrische Leitfähigkeit auf [83][84]. Zudem lassen sich hohle bzw. poröse Kohlenstofffasern herstellen, die als Substrate im katalytischen, sensorischen, elektronischen Bereichen sowie zur Stofftrennung eingesetzt werden können [85]-[87]. Daraus ergeben sich eine Vielzahl von potentiellen Anwendungen als Adsorbentien bzw. Filter [88], Katalysatorträger in Brennstoffzellen bzw. Energiespeicher [89][90] oder als elektrische Kapazitatoren mit einer hohen nutzbaren Kapazität bzw. Leistungsdichte (engl. *supercapacitor*) [91].

Ebenso wie im Falle des Polystyrols beruhen die besonderen Eigenschaften der Kohlenstofffasern, erzeugt aus Polyacrylnitril, auf der Tatsache, dass es sich um ein nanokristallines Kohlenstoffmaterial handelt. Seine Nanostruktur basierend auf graphitischen Schichten und Schleifen enthält nur sehr kleine Domänen von etwa 4 bis 10 nm mit einer Vielzahl an Fehlstellen (Abb. 5), welche dem Material die hohe mechanische Zugkräftigkeit und zusätzlich eine geringe Dichte verleihen [92][93].

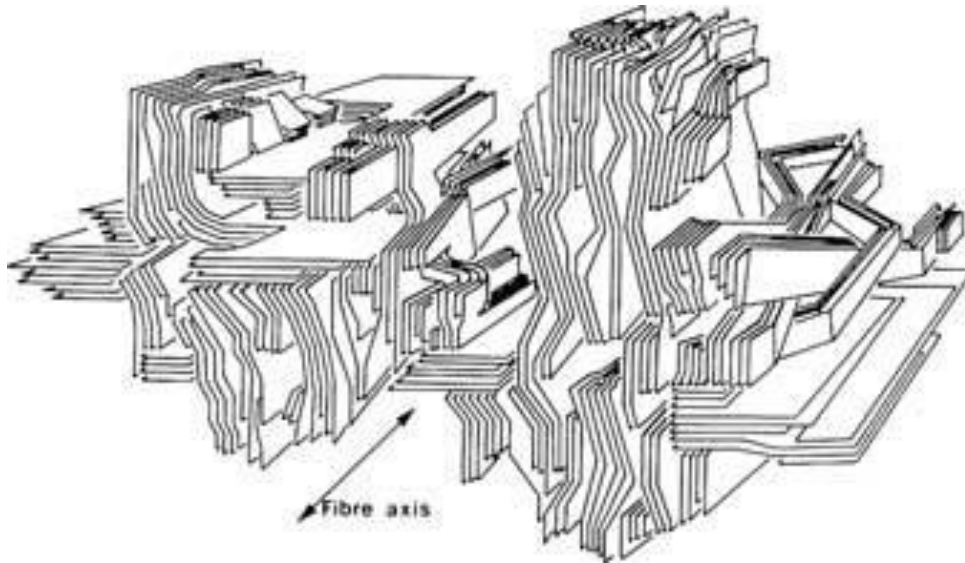


Abb. 5: Struktur des Kohlenstoffmaterials basierend auf Polyacrylnitril nach Crawford und Johnson [92].

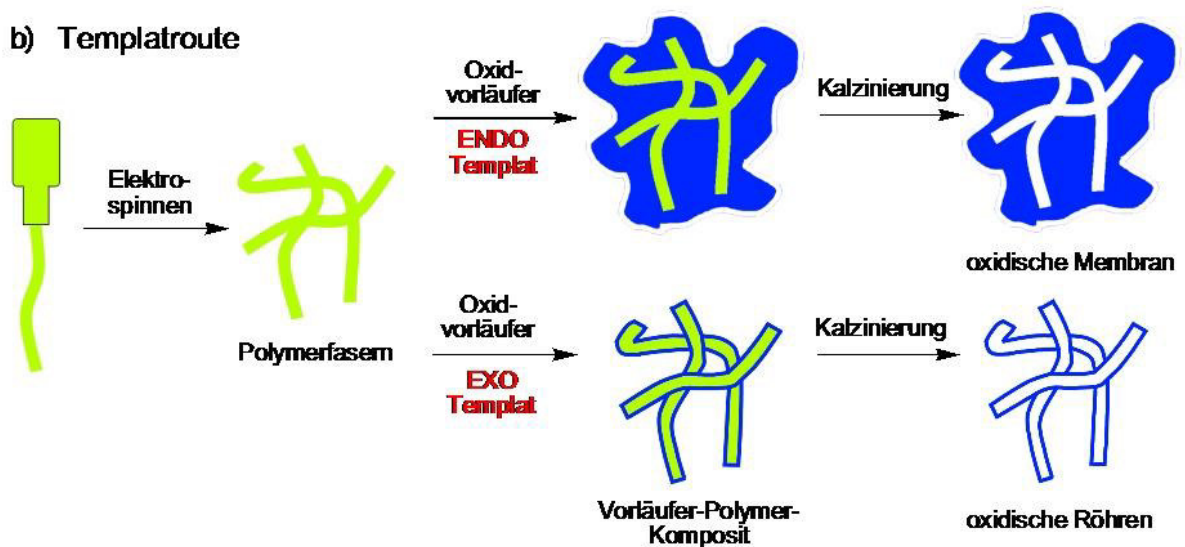
## 2.2 Strukturierte Funktionsmaterialien durch Elektrospinnen

Um den Prozess des Elektrospinnens zur Erzeugung von faser- oder röhrenförmigen oxidisch- oder kohlenstoffbasierenden (Hybrid-)materialien zu nutzen, bestehen zwei grundsätzliche Möglichkeiten (Schema 2): a) die direkte Nutzung des Spinnprozesses durch Zugabe von entsprechenden Vorläuferverbindungen (engl. *precursor*) zur Polymerlösung bzw. b) die direkte Karbonisierung der gesponnenen Fasern oder die Abformung der Faserstrukturen durch Templatprozesse. In beiden Fällen kann das Polymer durch einen Kalzinierungsschritt entfernt werden, wodurch man dann das gewünschte strukturierte Oxidmaterial erhält. Alternativ lässt sich das Polymer als Kohlenstoffquelle nutzen, um bspw. leitfähige Kompositmaterialien zu erhalten. Dafür werden die Oxidvorläufer/Polymer-Komposite unter Inertgasatmosphäre prozessiert, um das Polymer zu karbonisieren. Kohlenstofffasern mit eingeschlossenen Oxidnanopartikeln sind das Ergebnis der Vorläuferroute, während durch die Templatrouten Oxidfasern mit einem Kohlenstoffkern erhalten werden.

### a) Vorläuferroute



### b) Templatrouten



Schema 2: Vergleich der a) Vorläufer- mit b) der Templatrouten um mit Hilfe des Elektrospinnens strukturierte, nanoskopische bzw. mikroskopische Materialien zu erhalten.

---

Die Abformung der gesponnenen Fasern in einem weiteren Prozessschritt kann ebenfalls in zwei Kategorien eingeteilt werden [94]. Es handelt sich um eine sogenannte „Endotemplatsynthese“ (endo - griechisch für innen), wenn das Templat von einem entstehenden Festkörper umschlossen wird und sich nach dessen Entfernung ein Porensystem ausbildet. Dies ist der Fall, wenn die Zwischenräume des Fasertemplates vollständig gefüllt werden. Nach der Auflösung der Fasern verbleibt eine poröse Membran. Bei der sogenannten „Exotemplatsynthese“ (exo - griechisch für außen) werden porenhaltige Gerüstmaterialien eingesetzt, in denen der Feststoff synthetisiert wird und nach der Templatentfernung ein poröses oder feinteiliges Material bildet. Bezieht man diese Definition auf faserförmige Template, findet in diesem Fall die Abformung der äußeren (und teilweise auch inneren) Faseroberfläche statt. In Folge dessen werden zumeist Röhren- oder Kern-Schale-Strukturen erhalten. Man spricht hierbei vom sogenannten TUFT-Prozess (engl. *tubes by fiber templates*, dt. Röhren durch Fasertemplate) [95]. Im Folgenden werden diese Prozesse anhand der in Arbeit verwendeten Methoden und Materialien erläutert.

---

### 2.2.1 Exotemplatsynthese

---

Mit Hilfe der Exotemplatsynthese kann die äußere Gestalt eines Formkörpers durch verschiedene Abscheidungsverfahren auf Funktionsmaterialien übertragen werden. Im Falle elektrogesponnener Polymerfasern entstehen vorwiegend Hohlfasern bzw. Röhren nach dem TUFT-Prozess (Schema 3) [95]. Die abbaubaren oder löslichen Polymere werden nach der Beschichtung mit Polymeren, Metallen oder organischen Vorläuferverbindungen durch Extraktion oder Kalzinierung entfernt. Übliche Beschichtungsverfahren sind dabei Kondensationsreaktionen [96], Gasphasen- (CVD, engl. *chemical vapor deposition*) [97] oder Atomlagenabscheidungen (ALD, engl. *atomic layer deposition*) [68][98]. Diese Abscheidungsverfahren ermöglichen es geordnete Faserstrukturen z. B. als Sensorbauteile abzuformen. Die Polymerfasern können in diesem Fall direkt aufgesponnen werden. Mit dieser Technik konnte gezeigt werden, dass parallel angeordnete Zinkoxidröhren sensitiver auf Stickstoffdioxid reagieren als zufällig angeordnete oder dünne Filme aus demselben Material [21].

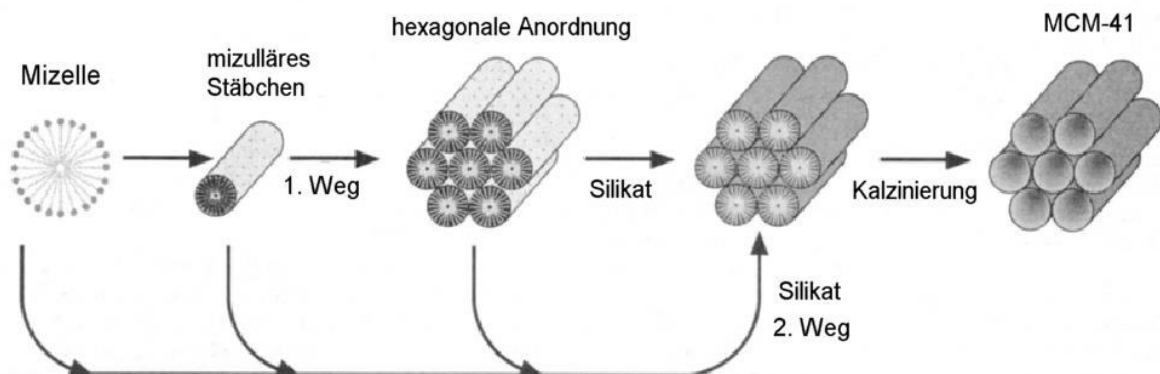




Schema 3: Schematische Synthese von Oxidröhren nach dem TUFT-Prozess.

### 2.2.2 Endotemplatsynthese

Mit Hilfe der Endotemplatsynthese werden zumeist poröse Feststoffe erzeugt, bei der vor allem molekulare Verbindungen zum Einsatz kommen, die sich aufgrund von elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen selbstorganisieren bzw. anordnen. Einer der bekanntesten Endotemplatprozesse ist die Synthese der mesoporösen MCM-41 Materialien, die vor über 20 Jahren durch Kresge *et al.* [3] entwickelt wurde. Als Templat oder strukturdirigierendes Agens (SDA) dienen die in der Syntheselösung befindlichen Tensidmoleküle, z. B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). Gemäß der „Liquid-Crystal Templating“-Hypothese [3] (dt. Flüssigkristallhypothese) ordnen sich diese durch Selbstorganisation zunächst zu Mizellen, dann zu Stäbchen und im weiteren Verlauf zu einer hexagonalen Flüssigkristallphase an (Schema 4, Weg 1), welche dem Siliziumdioxidmaterial als Templat dient. Die abschließende Kalzinierung entfernt das organische Material und ein geordnetes System aus Poren mit einem Durchmesser von 2 bis 6 nm bleibt zurück. Durch dessen gute Zugänglichkeit ergeben sich hohe spezifische Oberflächen von etwa 1000 m<sup>2</sup>/g.



Schema 4: Bildung des mesoporösen MCM-41 Materials nach der „Liquid-Crystal Templating“-Hypothese [3].

Der beschriebene Prozess liefert aber nur eine sehr grobe Vorstellung des wirklichen Bildungsmechanismus, da sich die flüssigkristalline Phase erst ab einer Tensidkonzentration

---

von 40% bildet, MCM-Strukturen aber schon bei Konzentrationen von unter 1 Gew.-% beobachtet werden [99]. Es ist anzunehmen, dass die Selbstorganisation der Mizellen parallel zur Orientierung und Kondensation der Siliziumdioxidquelle stattfindet (Schema 4, Weg 2) [100]. Dies wird durch die Entdeckung von Martin *et al.* [4] aus dem Jahr 2002 unterstützt. Dieser konnte zeigen, dass das geordnete Mesoporensystem auch bei bereits kalzinierten SiO<sub>2</sub>-Sphären ausbildet und dabei deren Morphologie erhalten bleibt. Daher wird dieser Prozess als „pseudomorphe Transformation“, begrifflich abgeleitet aus der Geologie, bezeichnet. Er beschreibt eine Phasenumwandlung in eine andere Kristallstruktur oder –zusammensetzung ohne Änderung der äußeren Gestalt [101]. Bei der Transformation zum MCM-41 wird die vorgeformte Siliziumdioxidquelle teilweise durch die alkalische Lösung aufgelöst und es kommt zum Ionenaustausch zwischen diesen. Somit können beide kinetisch kontrollierten Prozesse, d.h. Strukturauflösung und –wiederaufbau, parallel ablaufen. Mit diesem Typ von Templatsynthese konnten neben porösen Sphären [4][102], Fasern [7][5][6], Nanoröhren [103][104] und –stäbe [105][106] hergestellt werden.

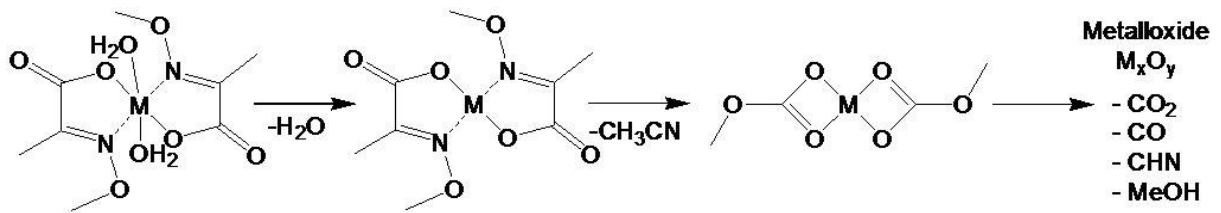
In der vorliegenden Arbeit werden diese um Röhren und Kern-Schale-Fasern im Mikrometermaßstab erweitert (Kap. 4.2), die zuvor durch die beschriebene Exotemplatsynthese erzeugt wurden.

---

### 2.2.3 Direktspinnverfahren über die Vorläuferroute

---

Neben den bereits beschriebenen Templattechniken, mittels derer gesponnene Polymerfasern zur Abformung verwendet werden, können die erhaltenen Fasern auch direkt in Funktionsmaterial umgewandelt werden. Dafür wird die Spinnlösung durch verschiedene Zusätze, bsw. Metallsalze [107] oder –nanopartikel [108], modifiziert und die Spinnparameter den geänderten Lösungseigenschaften angepasst. Im Folgenden können die Kompositfasern direkt für Anwendungen genutzt [109] oder durch Pyrolyse in Metalloxid [110], -sulfid [111] oder –selenidfaser [112] umgewandelt werden. Alternativ können bestimmte Polymere auch komplett karbonisiert und somit auch faserförmige Kohlenstoffkomposite gewonnen werden [113]. Auch die Synthese nanoskopischer Metallfasern ist möglich [107].



Schema 5: Thermische Zersetzung der Oximatkomplexe infolge der Beckmannumlagerung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden als molekulare Vorläuferkomplexe für Metalloxidfasern die Metallkomplexe der 2-(Methoxyimino)propionsäure (diese werden im Weiteren als Oximate bezeichnet) getestet. Diese haben den Vorteil, dass sie sich bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen unter Freisetzung gasförmiger oder flüssiger Nebenprodukte nach einem Beckmann-Mechanismus (Schema 5) zersetzen [114][115]. Die dabei entstehenden Keramiken enthalten keine weiteren organischen Rückstände, wie es beispielsweise oft in Falle von Produkten, die aus Sol-Gel-Verfahren erhalten werden, beobachtet wird [116][117]. Weitere Eigenschaften sind die Langzeitstabilität dieser Komplexe in Lösungen, Bedingung für homogene Durchmischung mit weiteren Komponenten und der Bildung von selbsttragenden Grünkörpern bei Temperaturen um 100°C. So konnten Oximatmetallkomplexe mit anderen Metallkationen schon erfolgreich bei anderen Strukturierungsmethoden, wie dem Spinncoating für die Synthese dünner ZnO Schichten [118][119], der Mikroinfiltration zur Bildung von MgO Nanostäben [120] oder der Herstellung von  $In_2O_3$  Nanoröhren [121] und der Beschichtung von Kohlenstoffnanoröhren (CNT, engl. *carbon nanotube*) mit ZnO Nanopartikeln [122], eingesetzt werden.

---

## 2.3 Anwendungen der strukturierten Funktionsmaterialien

---

Um die möglichen Einsatzgebiete der hergestellten Materialien abzuschätzen, wurden Anwendungsgebiete ausgewählt, die verstärktes wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse erfahren haben. Aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung und dem Umstieg von fossilen Brennstoffen auf erneuerbare Energien sind Schadstoffbeseitigung und Energiespeicherung bzw. –speicherung Themen der Zukunft. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der katalytische Schadstoffabbau im wässrigen bzw. gasförmigen Medium und die Lithium-Ionen-Batterie anhand vereinfachter Testsysteme zur Evaluation ausgewählt.

Mit dem photokatalytischen Schadstoffabbau und der katalytischen Oxidation von Kohlenstoffmonooxid sollen der zunehmenden weltweiten Industrialisierung Rechnung getragen werden, deren Folge eine stete Freisetzung von Schadstoffen in die Umwelt ist. Diese macht die Entwicklung von Aufreinigungssystemen notwendig, die möglichst preisgünstig und energieintensiv sind, um diese auch in finanzschwachen Regionen etablieren zu können. Daher sind die Oxidation bei niedrigen Temperaturen oder die Ausnutzung des Sonnenlichts besonders interessant.

Lithium-Ionen-Batterien sind hingegen die Antwort auf die diskontinuierliche Energieerzeugung durch Wind bzw. Sonne, die zunehmende Elektromobilität und den mobilen Konsum von Unterhaltungsmedien, die Akkumulatoren (kurz Akkus) mit hohem Energiebedarf und –dichte verbunden mit einem vergleichsweise geringen Gewicht benötigen. Sie lösen damit die herkömmlichen Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid-Akkus ab, die für eine Vielzahl der Anwendungen zu groß oder zu schwer sind. Aktuell sind vor allem Lithium-Kobaltoxid-Akkus mit  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial und Graphit als Anodenmaterial kommerziell erhältlich und im Einsatz. Um die Sicherheit, Kapazität und Lebensdauer der Zellen weiter zu erhöhen, ist u. a. die Entwicklung verbesserter Elektrodenmaterialien von Nöten. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Nanostrukturierung neue Lösungsansätze bietet: Durch die deutlich erhöhte Oberfläche können die Nachteile sicherer Materialien, wie Silizium oder Germanium, welche eine geringere Energiedichte aufweisen, kompensiert werden [123][124].

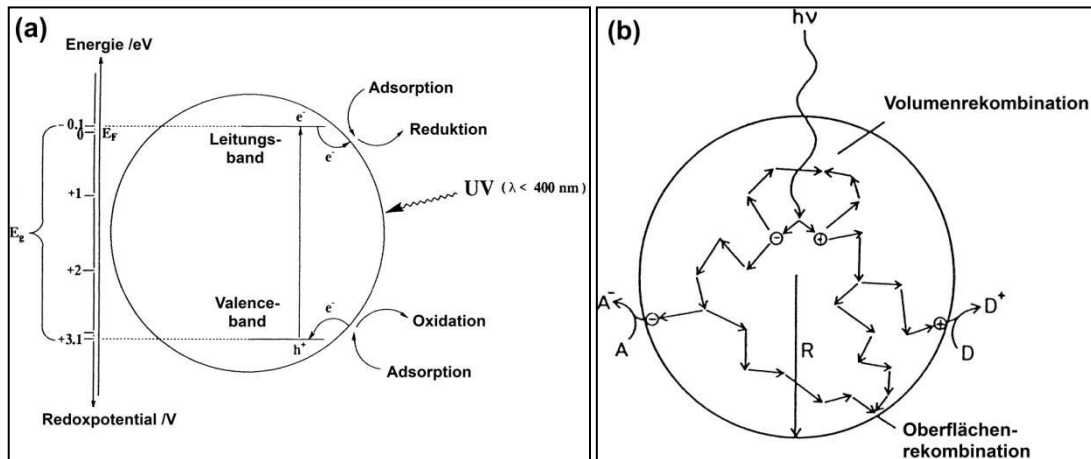
---

### 2.3.1 Photokatalytischer Farbstoffabbau am Beispiel von Methylenblau

---

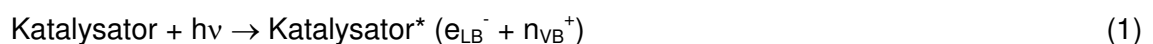
Der photokatalytische Schadstoffabbau in wässrigen Medien basiert auf der Nutzung von Halbleitermaterialien. Diese weisen im Gegensatz zu Metallen keine kontinuierlichen Energieniveaus bzw. -bänder auf, sondern haben einen Energiebereich zwischen dem

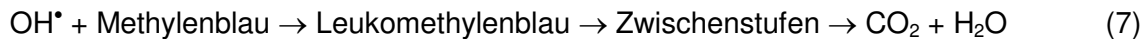
vollbesetzten Valenzband und dem unbesetzten Leitungsband, in dem keine Energienniveaus auftreten (Schema 6a). Bei der Bestrahlung des Halbleiters mit Photonen deren Energie gleich oder größer als die sogenannte Bandlücke  $E_G$  ( $h\nu \geq E_G$ ) ist, können diese absorbiert werden. In Folge entstehen im Material Elektron-Loch-Paare ( $e_{LB}^-/h_{VB}^+$ ) als Ladungsträger (Gleichung 1). Dabei werden die Elektronen in das Leitungsband (LB) angeregt, während die Löcher im Valenzband (VB) verbleiben. Damit verhindert die Bandlücke eine sofortige Rekombination (Gleichung 2), wie sie bei Metallen der Fall wäre.



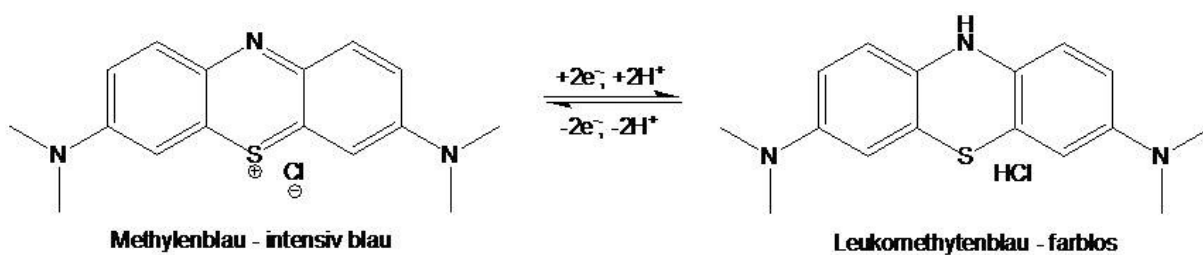
Schema 6: Darstellung der a) Entstehung von Elektronen-Loch-Paaren und der initialen Redoxreaktion anhand des Bändermodells und b) Möglichkeiten der Rekombination oder Weiterreaktion der entstandenen Ladungsträger mit Akzeptor- (A) oder Donormolekülen (D) jeweils in einem sphärischen TiO<sub>2</sub> Partikel durch die Einwirkung von Lichtquanten (nach [125]).

Parallel zu diesem Prozess adsorbieren Moleküle aus dem umgebenden Medium auf der Katalysatoroberfläche, welche in Abhängigkeit von ihrem Redoxpotential entweder oxidiert oder reduziert werden. Handelt es sich um Akzeptormoleküle wird das freie Photoelektron aus dem Leitungsband übertragen und es kommt zur Reduktion. Im Gegensatz dazu können Donormoleküle ein Elektron abgeben und das Loch aus dem Valenzband wird formal auf dieses übertragen. Im Falle einer wässrigen Umgebung entstehen, Hydroxid-  $\text{OH}^\bullet$  Superoxidradikal  $\text{O}_2^\bullet$  und Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Gleichungen 3 bis 6), welche Sekundärreaktionen eingehen und meist die maßgebliche Rolle für den Abbau der Schadstoffe spielen (Gleichung 7) [125][126].





Im Fall des gewählten Modellschadstoffes Methylenblau erfolgt zunächst Reduktion in die farblose Leukoform (Gleichung 7, Schema 7) durch die Übertragung von Elektronen. Anschließend erfolgt die vollständige Zersetzung bis zum Kohlenstoffdioxid, allerdings sind einzelnen Teilreaktionen und die entstehenden Zwischenprodukte dieser Abbaureaktion noch nicht vollständig geklärt [127][128]. Dennoch wird dieser Farbstoff als Modell für den Abbau organischer Schadstoffe eingesetzt, da sich dieser auch in geringen Konzentrationen im Wasser gut spektroskopisch verfolgen lässt.



Schema 7: Reaktion des blauen Methylenblaus zum farblosen Leukomethylenblau.

Alternativ können die Photoelektronen auch wieder auf das energetische Niveau des Valenzbandes zurückfallen und mit dem Loch ( $h^+$ ) rekombinieren (Gleichung 2), wodurch die freiwerdende Energie z. B. als Wärme abgestrahlt wird. Dieser Prozess senkt die Effizienz eines Photokatalysators. Die Wahrscheinlichkeit für die Weiterreaktion bzw. Rekombination hängt von verschiedenen Faktoren ab: der energetischen Lage der Energieniveaus bzw. zwischenenergetischen Zuständen zwischen Bandlücken, Schottky Fehlstellen, sowie der sogenannten Debye-Länge als Maß für die Ladungsträgerbeweglichkeit im Material. Zwischenenergetische Zustände entstehen durch Verunreinigungen oder auch gezielt durch Dotierungen. Im Falle von Titandioxid erzeugen metallische Dotanten, wie Vanadium, Chrom oder Mangan, Energieniveaus unterhalb des Leitungsbandes. Während sie im Fall von Nichtmetallen oberhalb des Valenzbandes liegen. Insgesamt senken sie die benötigte Energie zur Ladungstrennung und können die Rekombination verzögern [129]. Ähnlich verhält es sich mit Schottky-Fehlstellen, die punktförmige Fehlstellen im Kristallgitter darstellen.

Viele halbleitende Oxidmaterialien weisen eine hohe Elektron-Loch-Rekombinationsrate auf [130][131]. Um diese wirkungsvoll zu senken wurden verschiedene Methoden, wie die Dotierungen mit Fremdatomen oder Bildung von Kompositmaterialien [132]-[135], untersucht. In beiden Fällen werden Energieniveaus zwischen Valenz- und Leitungsband erzeugt, die die Rekombination verzögern können. Auch die Erzeugung des Katalysators in

nanopartikulärer Form kann eine mögliche Lösung sein. Zum Einen führt die Reduktion der Partikelgröße bei den meisten Halbleitern zu einer Vergrößerung der Bandlücke, was die Blauverschiebung der Absorptionskante bedingt [136]. In Folge kann ein größerer Wellenlängenbereich des Lichtes genutzt werden. Zum Anderen findet die Weiterreaktion der erzeugten Photoelektronen und –löcher ausschließlich an der Oberfläche statt, während im Partikelinneren die Rekombination auftritt (Schema 6b). Daher ist die Reduktion des sogenannten Bulkanteils auch in dieser Hinsicht sinnvoll. Insbesondere bei  $\text{TiO}_2$ -Nanotubes mit einem Röhrendurchmesser kleiner als 150 nm konnte eine bessere Ladungsträgertrennung beobachtet werden [137][138]. Allerdings bergen freie Nanopartikel erhebliche Probleme in der Nutzung und im Recycling [139][140], weshalb die Strukturierung in Form von dünnen Filmen [141][142] und 1D-Objekten [137][143][144] getestet wurde. Eine weitere Möglichkeit besteht im Aufbringen der Nanopartikel auf ein poröses Trägersystem [145]–[147] oder die direkte Erzeugung von mesoporösen partikulären Materialien [127][148]–[151]. Diese kombinieren die Vorteile der hohen Oberfläche und der homogenen Porenverteilung des porösen Systems mit der erhöhten Reaktivität der Nanopartikel [152][153]. Durch die Technik des Elektrosplinnens lassen sich diese auch in Form von mesoporösen Fasern und –röhren gewinnen [154], welche sich leicht nach dem Schadstoffabbau abtrennen lassen sollten.

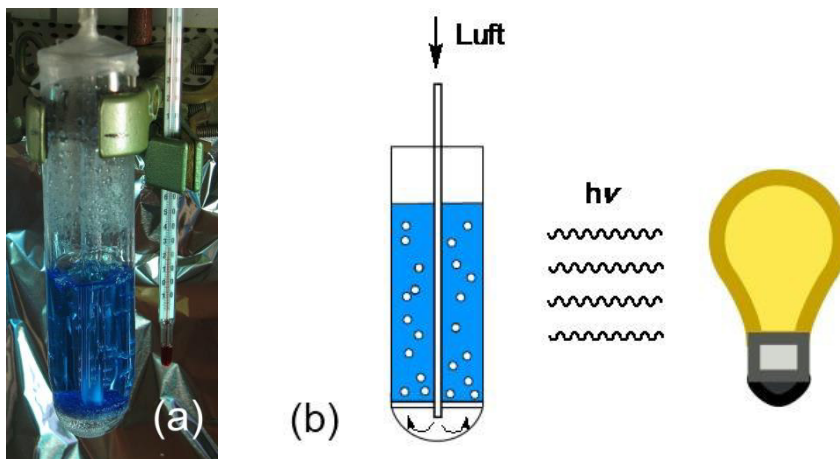


Abb. 6: a) Fotografie und b) schematischer Abbau des verwendeten Photoreaktors.

Titandioxid und Zinkoxid wurden als Katalysatormaterialien für diese Arbeit ausgewählt, da diese umweltverträglich sind und zusätzlich eine große Bandlücke von  $E_g = 3,2 \text{ eV}$  aufweisen. Allerdings kann mit dieser nur Strahlung mit Wellenlänge 390 bis 240 nm des Sonnenlichtsspektrums absorbiert werden [155]. Dies ist nur ein vergleichsweise kleiner Anteil von etwa 10% der von der Sonne eingestrahltten Energie, da auch die Strahlungsintensität in diesem Bereich gering ist. Daher ist es Ziel intensiver Forschung die



---

Bandlücken zu kleineren Energiewerten, d.h. in Richtung des sichtbaren Lichts, welches den größten Anteil am Sonnenlichtspektrum hat, zu verschieben.

Für die Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Faserstrukturen, Porositäten und Kompositmaterialien aus  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{ZnO}$  auf den photokatalytischen Abbau wurde ein einfacher Laborreaktor konzipiert. Da die untersuchten Faser- und Röhrmaterialien für eine mechanische Durchmischung mittels eines Rührkerns keine ausreichende Stabilität aufweisen, erfolgt die Durchmischung des Testsystems durch das Einbringen von Luft vergleichbar zu einem Wirbelbettreaktor (Abb. 6). Der Reaktor besteht vollständig aus UV-Licht durchlässigem Quarzglas, so dass Licht von allen Seiten eingestrahlt werden kann und eine gleichmäßige Belichtung sicher gestellt ist.

---

### 2.3.2 Katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonooxid

---

Da Kohlenstoffmonoxid als toxisches und treibhausaktives Gas eine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellt [156], ist seine Freisetzung durch industrielle Prozesse, Transportwesen oder in Feststoffbrennstoffzellen unerwünscht [157][158]. Daher wurde dessen katalytische Oxidation zu  $\text{CO}_2$  in der Vergangenheit intensiv untersucht. Zudem stellt die Oxidation von Kohlenstoffmonooxid eine typische Testreaktion für die Bewertung der katalytischen Aktivität neuer Materialien dar.

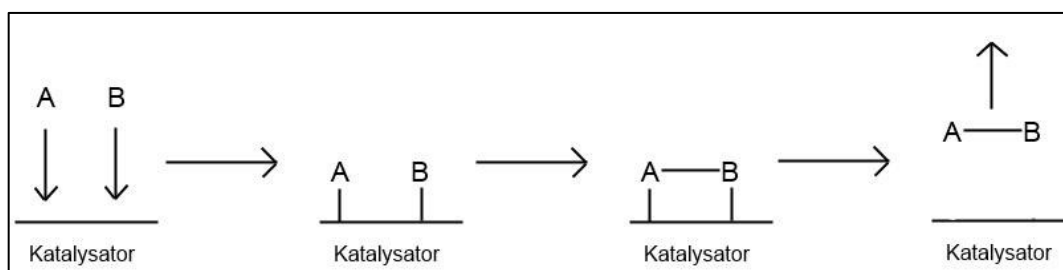
Die einfachsten katalysatorfreien Methoden sind die direkte Oxidation von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  mittels Sauerstoff nach  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  oder Stickstoffmonooxid und die Wassergas-Shiftreaktion (WGSR) nach  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Beide werden großtechnisch eingesetzt. Neben diesen wird die bevorzugte Oxidation (PROX, engl. *preferential oxidation*) über einen Katalysator in der Brennstoffzellentechnik genutzt, um  $\text{CO}$  aus dem Wasserstoffstrom zu entfernen, um den Wirkungsgrad der Zelle durch  $\text{CO}$ -Adsorption auf der Platinelektrode nicht zu reduzieren. Daher sind Katalysatoren für die Niedrigtemperaturoxidation von Interesse. Insbesondere mit auf Edelmetall basierenden Katalysatoren konnten gute Ergebnisse erzielt werden [159]-[161]. Allerdings sind diese aufgrund ihrer begrenzten Verfügbarkeit kostenintensiv, so dass nach günstigeren, beispielsweise oxidischen Materialien gesucht wird [156]. Das Hauptinteresse richtet sich dabei auf die Oxide von Kobalt, Kupfer und Mangan [162]-[166]. So konnte gezeigt werden, dass Nanostrukturierungen und die Oberflächeneigenschaften einen maßgeblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben [167]-[169]. Bei den nanostrukturierten Materialien ist diese zumeist deutlich höher im Vergleich zu den konventionell erzeugten [170][171]. Mit elektrosponnenen  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-x}$



Nanofasern war es möglich die Konzentration von CO im PROX-Prozess auf eine tolerable Konzentration von 100 ppm zu senken [172].

Aber auch die in dieser Arbeit untersuchten Metalloxide sind aufgrund ihrer Eigenschaften potentielle Kandidaten. Zirkoniumdioxid weist eine hohe mechanische bzw. thermische Stabilität auf [173] und kann eine mesoporöse Struktur aufweisen [174][175]. In diesem Fall kann durch die hohe Oberfläche und die Nanopartikelstruktur die katalytische Aktivität gesteigert werden. Titandioxid zeigte sich als ausgezeichneter Träger für Goldnanopartikel [176] und erwies sich in der Form von Nanoröhren am aktivsten [177]. Ähnliches gilt für Zinkdioxid, dessen Aktivitätsbereich ebenfalls durch Au-Nanopartikel von 400°C auf 100°C gesenkt werden konnte [178].

Für die Reaktion auf der Katalysatoroberfläche wird vereinfacht der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für 3d-Metalloxide angenommen [179]. Bei diesem adsorbieren zunächst die Edukte auf der Oberfläche und reagieren dort zum Produkt weiter, welches in Folge desorbiert. Allerdings konnte mehrfach gezeigt werden, dass dieses Modell zu einfach und vor allem für 1D Materialien nicht zu treffend ist [180]. Bisher konnte der Reaktionsmechanismus noch nicht vollständig geklärt werden. Sicher ist, dass dieses wie in anderen Fällen auf die unterschiedliche Oberflächenstruktur und die Verteilung der aktiven Zentren zurück zu führen ist [181].

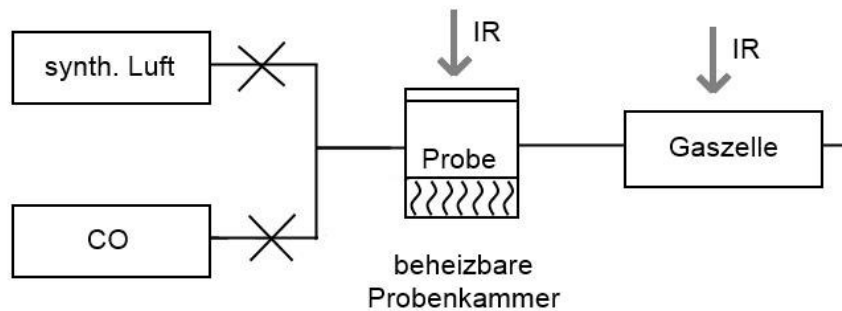


Schema 8: Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus auf der Oberfläche heterogener Katalysatoren.

Um eine qualitative Aussage über das Oxidationsverhalten der verschiedenen faser- und röhrenförmigen Katalysatorsysteme treffen zu können, sollte ein entsprechender Laboraufbau zur CO-Oxidation realisiert werden. Grundlage für diesen ist die IR-Spektroskopie, da sowohl Kohlenstoffmonooxid als auch das Reaktionsprodukt Kohlenstoffdioxid IR-aktiv sind und bereits in geringen Konzentrationen detektiert werden können. Ersteres wird mit Hilfe von Gasdurchflussmessern (MFC, engl. *mass flow controllern*) zusammen mit Sauerstoff und Stickstoff als Trägergas über den Katalysator in der Hochtemperaturzelle geleitet, welche bis auf 700°C aufgeheizt werden kann (Schema 9). Durch den Einbau der Zelle in eine diffuse Reflexionseinheit des Typs Praying Mantis

---

(sogenannte DRIFT-Zelle) der Firma Harris™ besteht auch die Möglichkeit die Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche direkt durch IR-Spektroskopie zu verfolgen. Die Analyse des Produktgasstromes erfolgt in einer nachfolgenden Gaszelle, dessen Zusammensetzung automatisch anhand der für beide Gase charakteristischen Banden aufgezeichnet und ausgewertet wird.



Schema 9: Aufbau des Testsystems für die Kohlenstoffmonooxidoxidation bei verschiedenen Temperaturen.

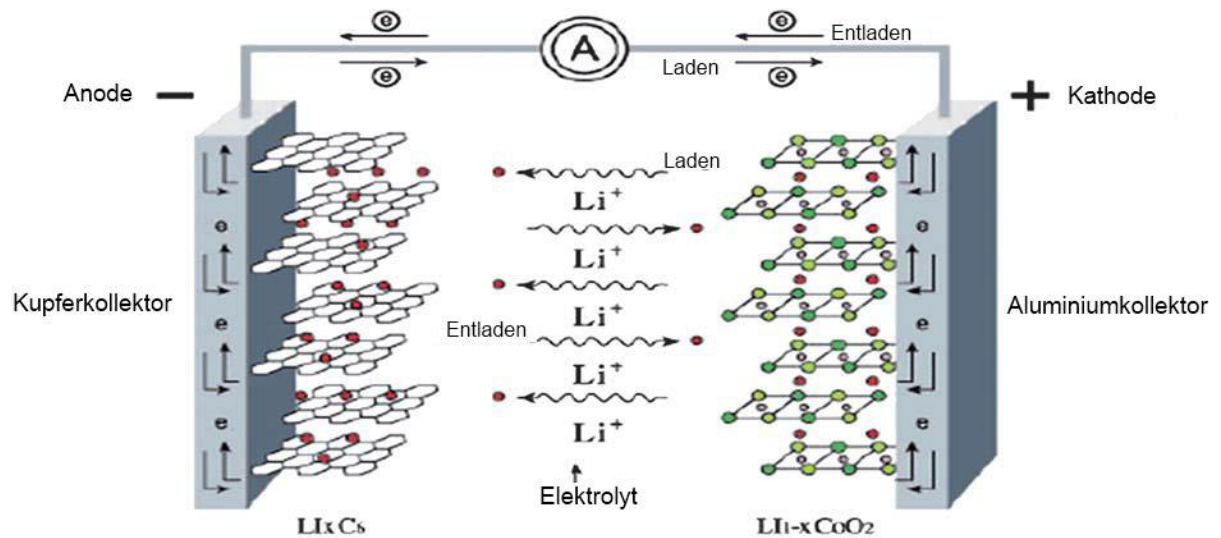
---

### 2.3.3 Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien

---

Li-Ionen Batterien sind sekundäre Akkumulatoren bestehend aus einer Anode, die während der Entladung als Lithiumquelle fungiert, und einer Kathode, in dem freiwerdenden Li-Ionen eingelagert werden (Schema 10). Die nach  $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$  ebenfalls freiwerdenden Elektronen können in einem externen Stromkreis genutzt werden. Um die Migration der Ionen zwischen den Elektroden zu ermöglichen, werden verschiedene Elektrolyte - zumeist zyklische organische Carbonate, wie Ethylen- (EC) oder Propylencarbonat (PC), oder offenkettige, wie Dimethyl- (DMC) bzw. Diethylcarbonat (DEC) – eingesetzt. Zusätzlich werden zu diesen noch die Leitsalze  $\text{LiPF}_6$  oder  $\text{LiBF}_6$  eingesetzt, um die Diffusion der Lithiumionen zu ermöglichen. Allerdings besteht das Problem, dass gängige Materialien wie Graphit außerhalb des Stabilitätsbereichs dieser Standardelektrolyten arbeiten [182]-[184]. Daher ist die Entwicklung neuer Systeme interessant und notwendig. Die Auswahl eines passenden Elektrolyten ist entscheidend für die Stabilität der gesamten Zelle, da deren Zusammensetzung entscheidend für die Bildung und Struktur der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode (SEI, engl. *solid electrolyte interface*) ist. Diese Schicht verhindert das Eindringen des Elektrolyten in das Anodenmaterial. Sie muss von den Li-Ionen passiert werden, bevor diese interkalieren können. Daher beeinflusst deren Dicke die Diffusion maßgeblich. Gebildet wird diese beim ersten Lade- bzw. Entladezyklus auf der Anode und kann bei der weiteren Zyklisierung der Batterie weiter wachsen. Am energieeffektivsten wäre die Verwendung von Anoden aus metallischem Lithium, allerdings kommt es bei der

Zyklisierung zur Entstehung von dendritischen Strukturen des Lithiums auf der Anodenoberfläche. Diese baumartigen Morphologien können den Separator perforieren und somit zum Kurzschluss der Zelle führen. In der Folge ist sogar die Explosion des Batteriekörpers möglich.



Schema 10: Prinzipieller Aufbau einer Li-Ionen Batterie mit Kohlenstoffanode und LiCoO<sub>2</sub>-Kathode (nach [184]).

Als Kathodenmaterialien werden Metallphosphate, -silicate oder -oxide eingesetzt, in die die Lithiumionen unter geringer Schichtaufweitung interkalieren können [178][182][185][186]. Als Anode wird zumeist Kohlenstoff in Form von Graphit genutzt, da dieser eine große aktive Oberfläche, eine hohe Stabilität und gute Leitfähigkeit aufweist [187]. Die Lithiumatome können zwischen den einzelnen Graphitebenen leicht eingelagert werden und bilden sogenannte Interkalationsverbindungen Li<sub>x</sub>C [188]. Dabei beträgt die maximale Interkalation für Kohlenstoff x=6, was einer spezifischen Kapazität von 372 mAhg<sup>-1</sup> entspricht. Allerdings wird während der ersten Lithierung der Elektrode ein Teil der Atome irreversibel gebunden durch die Ausbildung einer Passivierungsschicht auf der Oberfläche (SEI) und ist daher für die weitere Zyklisierung verloren [189]. Das Ausmaß dieses Prozesses ist von der Art des Kohlenstoffmaterials abhängig, d.h. von der Kohlenstoffquelle, der Karbonisierungstemperatur bzw. der Dotierung. Dem Kohlenstoffvorläufer kommt eine bedeutende Rolle zu, da er die Eigenschaften des zu bildenden Kohlenstoffmaterials festlegt, d.h. ob sich dieses graphitisieren lässt (soft carbon) oder ein nicht graphitisierbarer Kohlenstoff (hard carbon) entsteht. Letztere weisen im Vergleich zu Graphit eine doppelt so große reversible Kapazität auf, welche allerdings mit einer gleichzeitigen Steigerung des irreversiblen Wertes in Verbindung steht [189].

---

Auch oxidische Verbindungen sind potentiell als anodische Elektrode einsetzbar. Als Grundvoraussetzung gilt auch für diese, dass sie eine Interkalationsverbindung mit Lithium ermöglichen. Vanadiumpentoxid vereint in dieser Hinsicht mehrere nützliche Eigenschaften. Es weist eine Schichtstruktur für die Lithiumeinlagerung und zudem elektrische bzw. ionische Leitfähigkeit auf [190][191]. Insbesondere mit porösen und nanostrukturierten Vanadiumoxid konnten eine hohe Insertionsrate und eine geringe irreversible Interkalation gezeigt werden [192][193]. Ähnliches gilt für Titandioxid, wobei sich dieses zusätzlich durch seine geringen Kosten und Sicherheit auszeichnet [194][195]. Letztere ergibt sich aus den hohen Spannungen von  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  ( $>1,5$  V vs. Li), die die Bildung von Lithiumdendriten wirksam verhindern, und der geringen Volumenzunahme von nur 4% bei der Einlagerung [196]. Ein Problem bei der Inkalation in oxidische Materialien ist deren vergleichsweise schlechte intrinsische elektrische Leitfähigkeit. Um diese zu verbessern werden die Oxide mit Polymeren und Kohlenstoffpulver in einem Lösungsmittel (zumeist in N-Methylpyrrolidon) suspendiert und durch verschiedene Techniken, wie Siebdruck (engl. *screen printing*) oder dem Abziehen mit einer Klinge (engl. *doctor blading*), auf dem Stromsammler aufgebracht. Nachteil dieser Methode ist eine Diffusionslimitierung durch die zusätzlich eingebrachten Komponenten. In dieser Hinsicht bietet die Nano- oder Mikrostrukturierung mittels Elektrosponnen eine Möglichkeit binderfreie Elektroden herzustellen. Auf der einen Seite bewirkt die Strukturierung eine Reduktion der Diffusionswege, d.h. eine verbesserte ionische Leitfähigkeit, durch die große makroporöse Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrodenmaterial und die geringeren Schichtdicken. Auf der anderen Seite können bestimmte Polymere leicht in leitfähige Gewebe umgewandelt werden [83]. Diese können entweder bereits entsprechende Oxide enthalten oder nachträglich auf diese aufgebracht werden.

Um die verschiedenen Anodenmaterialien zu validieren, werden diese in eine Halbzelle eingebaut und gegen Lithiummetall im GPLC-Modus (Galvanostatisches Zyklisieren mit Begrenzungspotential) des Potentiostaten zyklisiert. Bei dieser galvanostatischen Stufentitration (GITT, engl. *galvanostatic intermitted titration technique*) wird vergleichbar zur realen Anwendung ein konstanter Strom beim Laden und Entladen an die Zelle angelegt. Beim Durchlaufen der Rechteckfunktion bleibt dieser immer bis zum Erreichen des Begrenzungspotentials konstant, während die Spannung innerhalb der gewählten Grenzen von 0,02 bis 5 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  variiert. Nach Abschluss der Untersuchung kann die Kapazität durch Integration über die Zeit der individuellen Entladephasen bestimmt und somit auch Einblick in die Alterung der Zelle gewonnen werden.

---

## 3 Elekterspinnen von Polymerfasern

### 3.1 Elekterspinnen von Polystyrolfasern

---

Es war bekannt, dass sich aus einer 16 wt.% PolystyrolLösung aus einem Lösungsmittelgemisch THF zu DMF von 3:2 zylindrische Fasern mit Durchmessern im Mikrometerbereich erzeugen lassen. Die Morphologie und Faserdicke ist allerdings stark von den herrschenden Umweltbedingungen und der Alterung der Spinnlösung abhängig. Daher wurde zunächst der Einfluss der Spinnparameter auf Faserdurchmesser und -gestalt untersucht, um die Lösung den nicht beeinflussbaren Umweltparametern anpassen zu können. Weiterhin wurden die Morphologie und die Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung durch Ätzen im Sauerstoffplasma näher betrachtet.

---

#### 3.1.1 Einfluss der Spinnparameter auf die Polystyrolfasern

---

Um den Einfluss der Umweltparameter zu ermitteln, wurden Polystyrolösungen unter verschiedenen Bedingungen versponnen. Zunächst wurden die Umgebungstemperatur, wie die Luftfeuchtigkeit, die angelegte Spannung und der Kanüldurchmesser variiert, während die Alterung der Lösung bei 16 Stunden Raumtemperatur und die Konzentration mit 16 wt.% PS konstant blieben. Allerdings war die Variationsbreite stark limitiert, da unterhalb von 24°C, 28 kV bzw. 0,8 mm Durchmesser kein gleichmäßiger Spinnprozess realisiert werden konnte.

Es zeigt sich, dass sich mit steigender Temperatur der durchschnittliche Faserdurchmesser sowie die Standardabweichung erhöhen (Tab. 1), was durch den Anstieg der Polystyrolkonzentration in der Spinnlösung nach der temperaturabhängigen Alterung bedingt ist. Einen vergleichbaren Effekt haben die höhere Luftfeuchtigkeit und der größere Kanüldurchmesser, wobei diese auf die geringere Verstreckung durch das schlechtere Verdampfen der Lösungsmittel bzw. dem höheren Materialtransport zurück zu führen sind. Bei hohen Luftfeuchtigkeiten von 80% r.F. treten zudem viele spindelförmige Verdickungen in den Fasersträngen und eine hohe Schwankung in den Faserdurchmessern auf. Die Erhöhung der angelegten Spannung bewirkt einen gegenteiligen Effekt, da dies zu einer stärkeren Verstreckung der Fasern führt. Dies wird an den Experimenten deutlich, die mit 0,8 mm Kanülen durchgeführt wurden. Die bei 30 kV gesponnenen Fasern sind durchschnittlich 0,7 µm dünner. Diese Verringerung ist mit 0,9 mm Kanülen nicht zu beobachten. Der größere Durchmesser bewirkt einen erhöhten Materialfluss und kompensiert somit den Spannungseffekt in den meisten Fällen vollständig.

Generell lässt sich feststellen, dass die Zahl der beobachteten Faserverdickungen in allen Experimenten gering war und die dünnsten gleichförmigsten Fasern bei einer Spannung von 30 kV und mit einem Kanüledurchmesser von 0,8 cm unabhängig von den Umweltparametern versponnen werden konnten. Bei 24°C konnten so Fasern mit durchschnittlicher Dicke von 3,2 µm und bei 27°C von 4,0 µm erhalten werden.

Tab. 1: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers  $d_{\text{Faser}}$  mit Standardabweichung  $\sigma$  einer 16 wt.% PS-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ , der relativen Luftfeuchtigkeit r.F., der abgelegten Spannung  $U$  und des Kanüledurchmessers  $d_{\text{Kanüle}}$ .

<b>T /°C</b>	<b>r. F. /%</b>	<b>U /kV</b>	<b><math>d_{\text{Kanüle}}</math> /cm</b>	<b><math>d_{\text{Faser}}</math> /µm</b>	<b><math>\sigma/\mu\text{m}</math></b>
24	60	28	0,8	3,8	0,8
			0,9	4,3	1,4
		30	0,8	3,1	1,4
			0,9	4,6	1,2
	70	28	0,8	4,1	1,7
			0,9	5,8	1,3
		30	0,8	3,3	1,2
			0,9	5,3	1,3
27	60	28	0,8	4,8	1,6
			0,9	4,2	1,4
		30	0,8	4,0	1,4
			0,9	5,0	1,7
	70	28	0,8	4,7	2,8
			0,9	4,8	2,0
		30	0,8	3,9	1,6
			0,9	6,0	1,4

Bei niedrigeren Temperaturen unter 24°C ist der Alterungsprozess für das Spinnergebnis maßgeblich. Nach 16 Stunden ist unter diesen Bedingungen noch nicht ausreichend Lösungsmittel verdampft, um eine verspinnbare Viskosität zu erhalten. Bei Erhöhung der Temperatur auf 31°C können nach sieben bis zwölf Stunden wieder gleichförmige Fasern erzeugt werden (Tab. 2), die einen Durchmesser von durchschnittlich 3,35 µm aufweisen. Dies ist vergleichbar zu den Werten, die bei höheren Temperaturen erhalten wurden. Bei geringerer Alterungsdauer ist die Polystyrolkonzentration und damit auch die Viskosität der Spinnlösung noch zu gering, so dass sich ein großer Einfluss der Rayleighinstabilität ergibt und sich eine Vielzahl von Verdickungen innerhalb der Faserstränge ausbilden. Bei einer Dauer von mehr als 12 Stunden ist die Verdunstung der Lösungsmittel so groß, dass die Polymerkonzentration und die Viskosität über einen kritischen Wert steigen und kein

gleichmäßiger Materialtransport durch die Kanüle gewährleistet werden kann. In Folge kommt es zu einem deutlichen Anstieg der mittleren Faserdicke in Kombination mit starken Durchmesserschwankungen.

Tab. 2: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers  $d_{\text{Faser}}$  mit Standardabweichung  $\sigma$  einer 16 wt.% PS-Lösung und dem Auftreten von Faserverdickungen in Abhängigkeit von der Alterung der PolystyrolLösung bei 31°C (Spinnbedingungen: T 21°C, 50±2% r. F., 30kV, 0,8 mm Kanüle).

Alterung /h	$d_{\text{Faser}} / \mu\text{m}$	$\sigma / \mu\text{m}$	Faserverdickungen
3	2,7	1,1	+
5	4,5	1,7	+
7	3,4	1,1	-
12	3,3	1,5	-
16	4,5	2,9	-

Als letzter Parameter wurde die Abhängigkeit des Faserdurchmessers von dem Polystyrolgehalt in der Spinnlösung im Zusammenhang mit der Alterungen bestimmt (Tab. 3). Es zeigt sich, dass es bei 12 wt.% PS-Lösungen, die weniger als 16 Stunden gealtert wurden, zum Elektrosprühen kommt. Bei Erhöhung der Alterungszeit nimmt der Faserdurchmesser deutlich zu und es treten eine große Zahl von spindelförmigen Verdickungen auf. Erst nach 24 Stunden ist eine ausreichend hohe Viskosität erreicht und es können glatte Fasern mit einem Durchmesser von 4,3  $\mu\text{m}$  erzeugt werden. Im Gegensatz dazu entstehen aus der 14 wt.% Lösungen bereits nach 11 Stunden Alterung dünne Fasern, die frei von spindelförmigen Verdickungen sind. In diesem Fall wird der geringste Faserdurchmesser von 1,5  $\mu\text{m}$  und einer geringen Standardabweichung erzielt. Durch den höheren Polymeranteil in der Spinnlösung kann die Alterung verkürzt werden. Nach 16 Stunden erhöht sich der Faserdurchmesser deutlich und spindelförmige Verdickungen treten auf.

Tab. 3: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers  $d_{\text{Faser}}$  mit Standardabweichung  $\sigma$  einer 12 bzw. 14 wt% PS-Lösung und dem Auftreten von Faserverdickungen in Abhängigkeit von der Alterung der PolystyrolLösung bei 31°C (Spinnbedingungen: T 21°C, 50±2% r. F., 30kV, 0,8 mm Kanüle).

c /wt%	Alterung /h	$d_{\text{Faser}} / \mu\text{m}$	$\sigma / \mu\text{m}$	Faserverdickungen
12	16	2,6	1,2	+
	20	3,3	1,0	+
	24	4,3	1,5	-
14	11	1,5	0,8	-
	12	1,9	1,4	-
	16	3,4	0,9	+



---

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Alterung und Konzentration der Polystyrollösung neben der Umgebungstemperatur die wichtigsten Faktoren des Spinnprozesses sind. Durch sie wird die Viskosität und in Folge dessen auch Faserdurchmesser bzw. –gestalt bestimmt. Der Kanüledurchmesser und die relative Luftfeuchtigkeit haben hingegen weniger Einfluss. Letztere führt erst ab hohen Werten von 80 % r.F. zu Faserverdickungen und starken Schwankungen im Faserdurchmesser. Durch gezielte Alterung und verschiedene Polystyrolkonzentrationen der Spinnlösung lassen sich gleichförmige Fasern mit einer Dicke von 1,5 bis 6,0  $\mu\text{m}$  herstellen.

---

### 3.1.2 Faserstruktur von elektrogesponnenen Polystyrol

---

Die gesponnenen Polystyrolfasern weisen eine zylindrische Form auf (Abb. 7a) und bei hohen Vergrößerungen zeigt sich, dass die Oberfläche leicht aufgeraut ist (Abb. 7b). Eine poröse Oberfläche, wie beim Einsatz von reinem THF als Lösungsmittel [59], wird nicht beobachtet. Grund hierfür ist der Einsatz von DMF, welcher durch seinen niedrigen Dampfdruck eine längere Verstreckung und somit eine eher glatte Oberfläche ermöglicht.

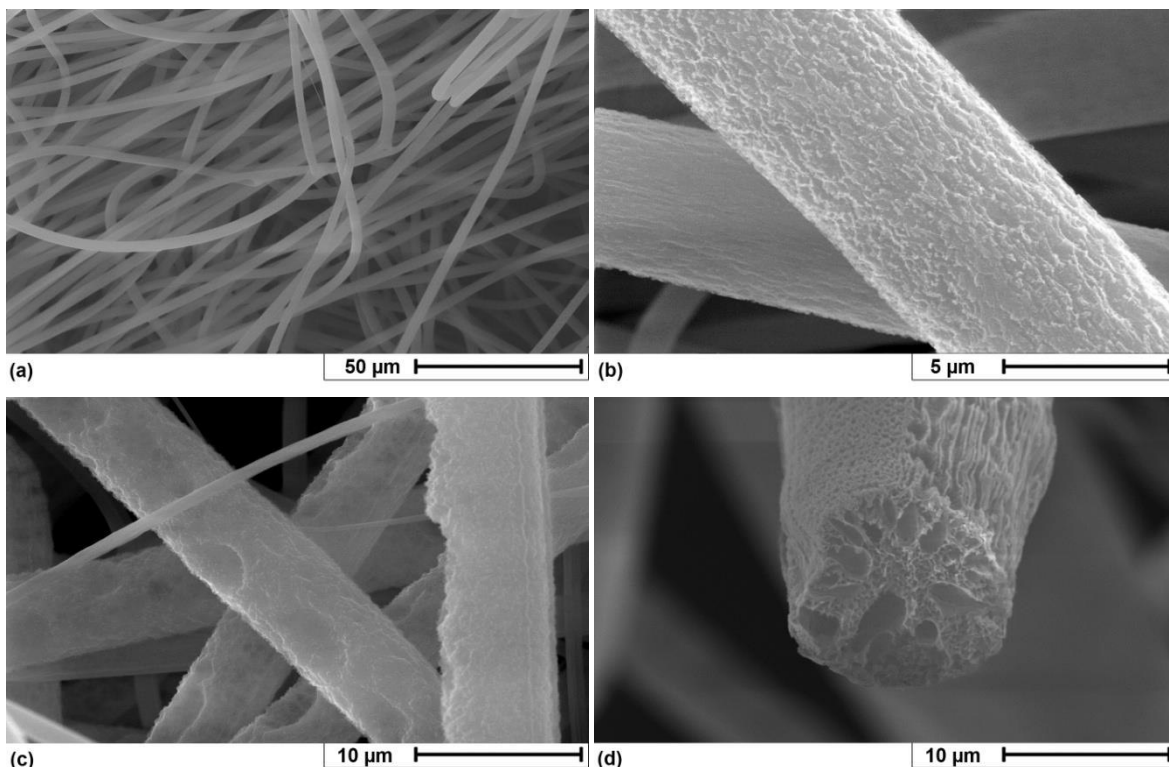
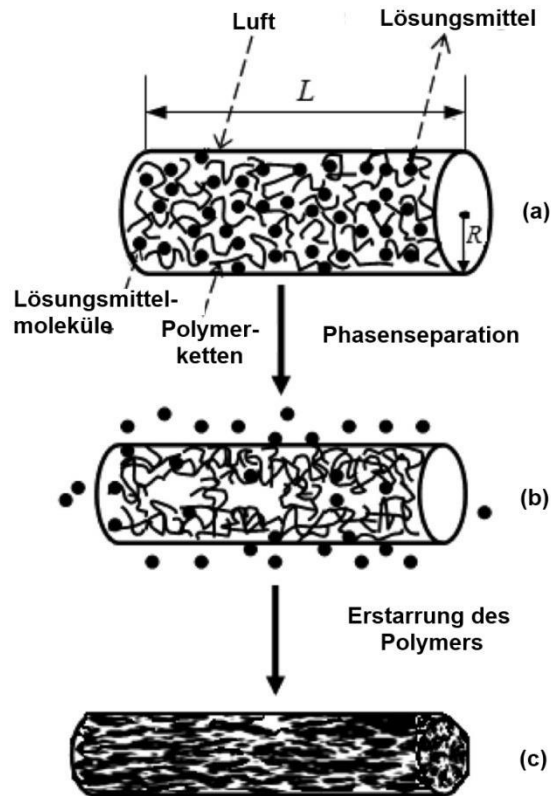


Abb. 7: SEM Aufnahmen von typischen Polystyrolfasern a) in der Übersicht und b) deutlicher Vergrößerung der Faseroberfläche, c) versponnen bei hoher Luftfeuchtigkeit von 75% r.F. und d) im Querschnitt.



Lediglich bei hoher Luftfeuchtigkeit von mehr als 70% treten große Vertiefungen bzw. Poren auf der Faseroberfläche auf und die Rauheit nimmt stark zu (Abb. 7c). Diese werden durch die Kondensation von Wassertröpfchen auf der Oberfläche des Flüssigkeitsstrahls erzeugt (siehe Kap. 2.1.3).



Schema 11: Darstellung der Ausbildung eines porösen Kerns während des Spinnprozesses (nach [65]).

Nicht nur die Oberfläche der Polystyrolfasern kann eine poröse Struktur aufweisen, sondern auch der Faserkern bildet unabhängig von den Spinnbedingungen ein makroporöses Porensystem (Abb. 7d). Der poröse Kern scheint aus Fibrillen zu bestehen, die entlang der Faserachse ausgerichtet sind und somit im Zusammenhang mit der longitudinalen Verstreckung stehen müssen. Das Auftreten solcher Strukturen wurde bereits in früheren Arbeiten beim Spinnen von Polystyrol aus Lösungsmittelgemischen von Dimethylformamid und Tetrahydrofuran in verschiedenen Mischungsverhältnissen beobachtet [65]. Dabei sind die unterschiedlichen Dampfdrücke und Siedepunkte der beiden Lösungsmittel maßgeblich. DMF weist als hochsiedendes Lösungsmittel (Siedepunkt von 153°C) einen geringen Dampfdruck und somit auch eine geringe Verdampfungsrate im Vergleich zum niedrigsiedenden THF (Siedepunkt 66°C) auf. Die Ausbildung der Porosität ist aus diesem Grund sehr komplex und wird in Schema 11 schrittweise dargestellt. Zunächst wird ein zylindrischer Flüssigkeitsstrahl bestehend aus Polymer- und Lösungsmittelmolekülen gebildet, bei dem durch die Entspannung nach dem Austreten aus der Kanüle sofort zwei

---

Diffusionsprozesse auftreten: die der Lösungsmittel vom Kern zur Oberfläche, wo diese schlagartig verdampfen, und die der Luft nach innen (Schema 11a). Dabei wird der Polymerstrahl abgekühlt, es kommt zu einer Anreicherung von DMF in der Faser, da dieses eine langsame Diffusions- und Verdampfungsrate aufweist, und zu einer Phasenseparation in polymerreiche und –arme Zonen (Schema 11b) [19]. Unter der Einwirkung der elektrostatischen Kräfte wird die Faser verstreckt, die Verdampfung der Lösungsmittel beschleunigt sich und die polystyrolreichen Zonen erstarren, während die lösungsmittelreichen Bereiche die Poren bilden (Schema 11c).

---

### 3.1.3 Funktionalisierung der Polystyroloberfläche

---

Da die Polystyroloberfläche hydrophober Natur ist, können die gesponnen PS-Fasern nicht direkt als Templat für die Benetzung mit wässrigen oder ethanolischen Lösungen genutzt werden. Daher muss die Oberfläche mit hydrophilen Gruppen funktionalisiert werden. Für diesen Zweck wurden die Fasern mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Die Entstehung verschiedener funktionaler Gruppen, wie COOH, COH und insbesondere OH wurde zurückgehend auf die Betrachtungen von Kim *et al.* erwartet [197]. Um die Art, die Zahl und um die optimale Dauer der Plasmabehandlung festzustellen, wurden IR-Spektren nach einer Minute und darauf folgend in 5 Minuten Intervallen aufgenommen und diese mit den unbehandelten Fasern verglichen. Es konnten allerdings erst einer erheblich verlängerten Plasmabehandlung von 15 Minuten das Auftreten neuer Banden beobachtet werden (Abb. 8, markiert mit schwarzen Pfeilen). Die Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  kann Carbonsäuren zugeordnet werden und die verbreiterte Bande bei  $3418\text{ cm}^{-1}$  ist signifikant für Hydroxylgruppen. Auf das Auftreten von Aldehyden kann nicht geschlossen werden, da die charakteristische Doppelbande bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  nicht sichtbar ist. Allerdings zeigen die Kondensationsexperimente mit Tetraethylorthosilicat, dass die Faseroberfläche bereits nach einer Minute Plasmabehandlung ausreichend hydrophil ist und sich darauf  $\text{SiO}_2$  Sphären abscheiden lassen. Diese Beobachtung steht im Kontrast zur IR-Spektroskopie, mit der sich auf der Faseroberfläche keine entsprechend funktionellen Gruppen nachweisen lassen. Demzufolge ist die IR-Spektroskopie nicht geeignet, um die optimale Ätzzeit festzulegen. Daher wurden unterschiedlich lang behandelte Fasern auf ihre Eignung als Templat in der  $\text{SiO}_2$  Synthese getestet und es wurde festgestellt, dass bereits eine Behandlung von einer Minute ausreichend ist (siehe Kap. 3.2). Offensichtlich wird eine ausreichend große Zahl hydrophiler Gruppen bereits nach kurzer Zeit auf der Oberfläche der Fasern gebildet, ohne dass diese mittels IR-Spektroskopie erfasst werden können.

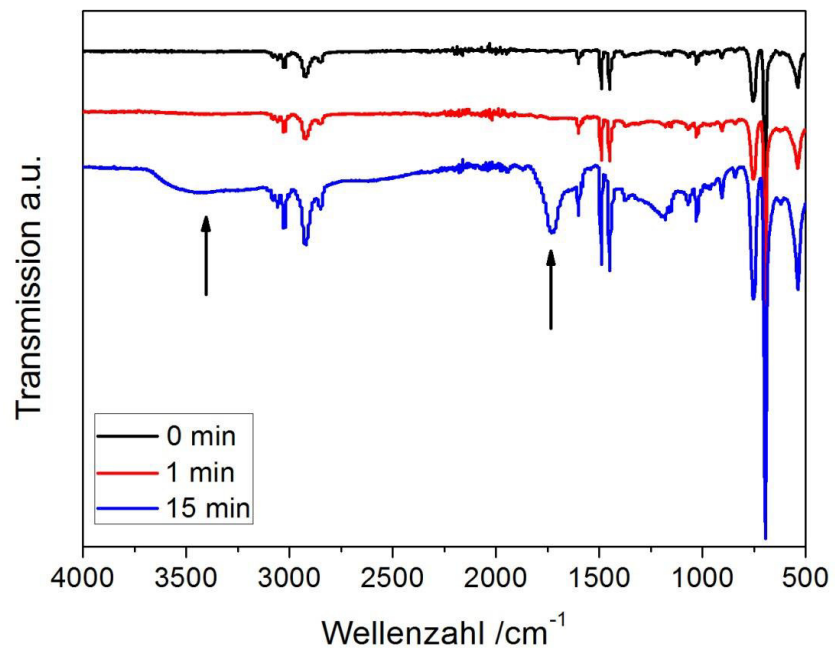


Abb. 8: Vergleich von IR-Spektren von Polystyrol nach unterschiedlich langer  $O_2$ -Plasmabehandlung.

### 3.2 Elektrospinnen von Polyacrylnitrilfasern

Polyacrylnitrilfasern lassen sich im Gegensatz zu den Polystyrolfasern direkt aus einer DMF-haltigen Lösung ohne Alterung verspinnen. Dabei beeinflusst die Polymerkonzentration maßgeblich das Auftreten von Verdickungen bzw. den Faserdurchmesser (Tab. 4, Abb. 9) und das Verspinnen von zylindrischen gleichförmigen Fasern ist vergleichsweise einfach über die Variation dieses Spinnparameters zu erreichen.

Tab. 4: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers  $d_{\text{Faser}}$  mit Standardabweichung  $\sigma$  und dem Auftreten von Faserverdickungen in Abhängigkeit von der PAN-Konzentration der Spinnlösung  $c_{\text{PAN}}$  (Spinnbedingungen: T 22°C, 42±2% r. F., 30 kV, 0,9 mm Kanüle).

$c_{\text{PAN}}$ /wt.%	$d_{\text{Faser}}$ / $\mu\text{m}$	$\sigma/\mu\text{m}$	Faserverdickungen
9	0,10	0,03	überwiegend
10	0,11	0,02	häufig
11	0,11	0,03	vereinzelt
13	0,36	0,10	keine
14	0,53	0,14	keine

Unterhalb einer Konzentration von 10 wt.% PAN treten mehr Polymerpartikel als Fasern auf, was auf einen deutlichen Einfluss der Rayleighinstabilität zurück zu führen und für den Übergang vom Elektrosprühen zum –spinnen charakteristisch ist. Mit steigender Polymerkonzentration und somit auch steigender Viskosität wird dieser Einfluss zurückgedrängt. Die Zahl der Verdickungen bzw. Partikeln reduziert sich, bis diese beim Verspinnen >13 wt.% PAN-Lösungen kaum noch auftreten. Ab dieser Konzentration ist auch ein stetiger Anstieg des Faserdurchmessers zu beobachten. Damit standen für die weiteren Synthesen gleichförmige zylindrische Polyacrylnitrilfasern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0,11  $\mu\text{m}$ , 0,36  $\mu\text{m}$  und 0,53  $\mu\text{m}$  zur Verfügung.

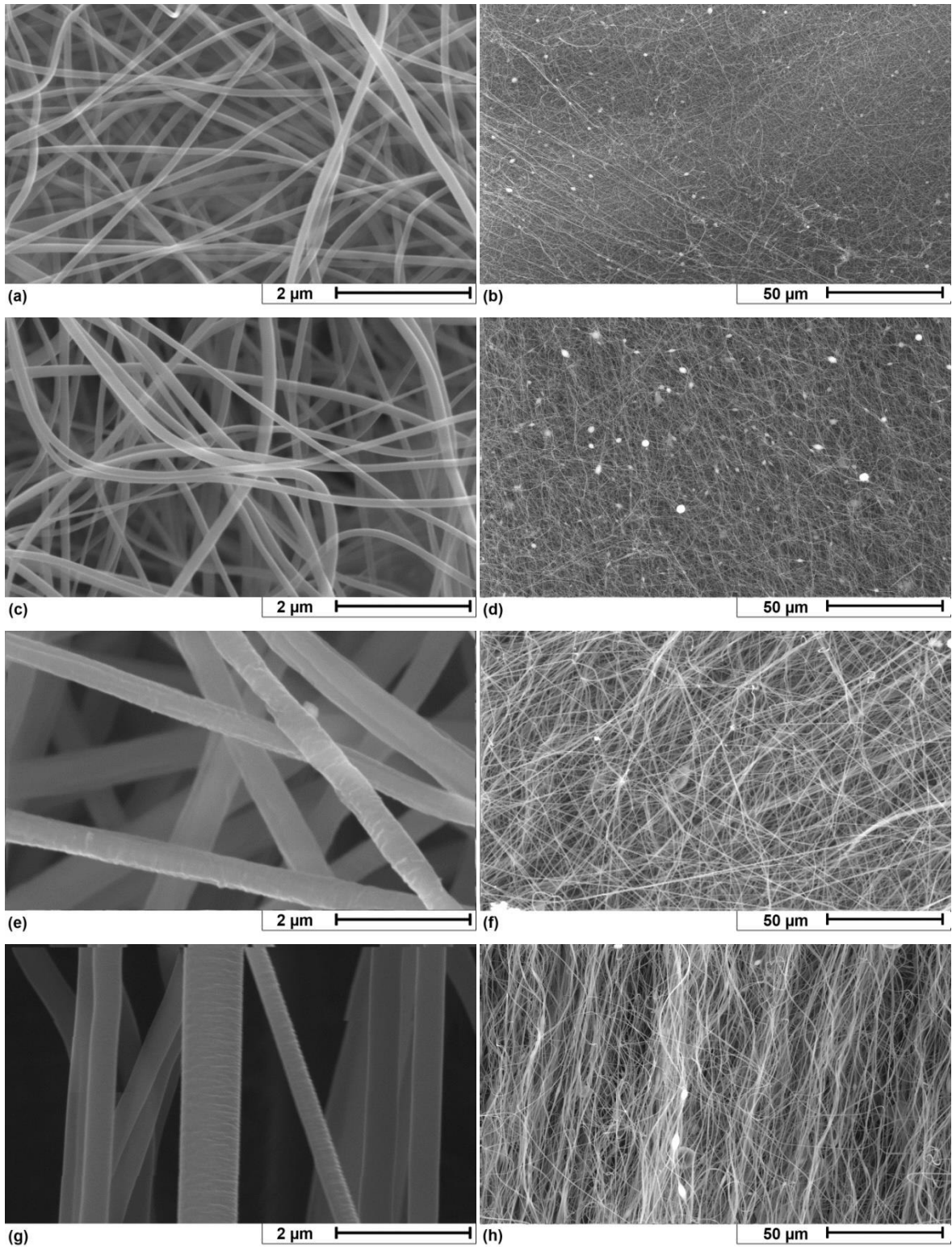


Abb. 9: SEM- Aufnahmen von Polyacrylnitrilfasern versponnen aus einer a,b) 10 wt.%, c,d) 11 wt.%, e,f) 13 wt.% und g,h) 14 wt.% Lösung (Spinnparameter: U 30 kV, T 22°C, 43 % r. F., 0,9 cm Kanüledurchmesser).

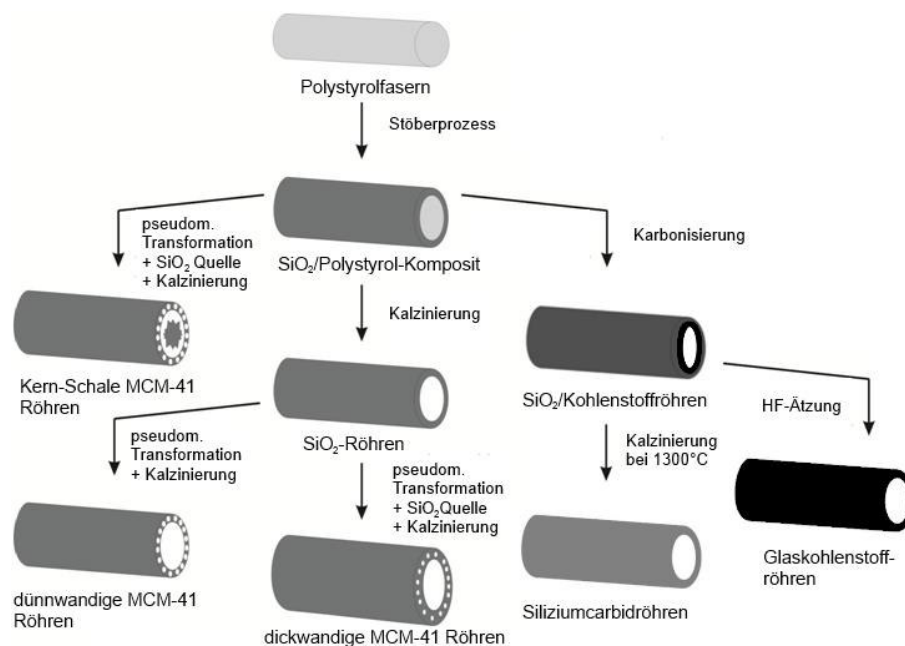




## 4 Synthese und Charakterisierung von metalloxidischen Materialien

### 4.1 Synthese und Charakterisierung von Siliziumdioxidröhren

Im folgenden Kapitel wird die templatgestützte Synthese von Siliziumdioxidröhren über die Zwischenstufe der Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositfasern beschrieben. Mit Hilfe des sogenannten Stöberprozess [198] ist es möglich, Oberflächen gleichmäßig mit einer Siliziumdioxidschicht zu versehen. Bei diesem Sol-Gel-Verfahren lassen sich durch Kondensation von Alkoxiden gezielt monodisperse Siliziumdioxidsphären mit einstellbarer Partikelgröße herstellen. Ziel war es diese Methode zu nutzen, um auf die vorbehandelte Polystyroloberfläche (siehe Kap. 3.1.3) eine Siliziumdioxidschicht aufzubringen und den Prozess soweit zu optimieren, dass  $\text{SiO}_2$ -Röhren und Komposite mit gleichbleibender Qualität für die weiteren Syntheseschritte in ausreichender Menge gewonnen werden konnten. Zudem sollte getestet werden, ob eine Modifikation mit verschiedenen oxidischen Nanopartikeln möglich ist.



Schema 12 Darstellung der verschiedenen Synthesewege und –produkte ausgehend von gesponnenen Polystyrolfasern und dem Siliziumdioxid/Polystyrol-Komposit.

Die erhaltenen Siliziumdioxidröhren und das  $\text{SiO}_2$ /Polystyrol-Faserkomposit stellen die Ausgangsprodukte für eine Vielzahl weiterer Materialien (Schema 12), deren Synthese und Eigenschaften im weiteren Verlauf der Arbeit detailliert beschrieben werden. Je nachdem welche weiterführende Prozessierung gewählt wird, entstehen entweder oxidische oder kohlenstoffhaltige Röhren bzw. Fasern. Werden die  $\text{SiO}_2$  Röhren oder das  $\text{SiO}_2$ /PS Komposit in einer pseudomorphen Transformation mittels Hydrothermalsynthese eingesetzt, entstehen

als Produkt poröse MCM-41 Röhren und Fasern (siehe dazu Kap. 4.2). Dabei ist möglich durch Zugabe einer Siliziumdioxidquelle die Wandstärke der Röhren zu variieren.

Alternativ kann das Polymer aus dem  $\text{SiO}_2$ /Polystyrol-Faserkomposit auch als Kohlenstoffquelle genutzt werden. Durch die Wahl eines geeigneten Karbonisierungsprozesses gelingt es zum einen Röhren aus Glaskohlenstoff zu erzeugen (siehe Kap. 5.1). Zum anderen lassen sich aus dem  $\text{SiO}_2$ /Kohlenstoff-Komposit durch eine Hochtemperaturbehandlung nanokristalline Siliziumcarbidröhren synthetisieren (siehe Kap. 5.2).

#### 4.1.1 Synthese und Materialeigenschaften der Siliziumdioxidröhren

Bei der Hydrolyse von Tetraethylorthosilicat in ethanolischer Lösung entstehen unter den gewählten Bedingungen sphärische  $\text{SiO}_2$  Partikel mit einer engen Größenverteilung mit einem durchschnittlichen Durchmesser von  $220 \pm 5$  nm (Abb. 10a). Nach der Kalzinierung bei  $750^\circ\text{C}$  reduziert sich der Kugeldurchmesser auf  $148 \pm 10$  nm (Abb. 10b).

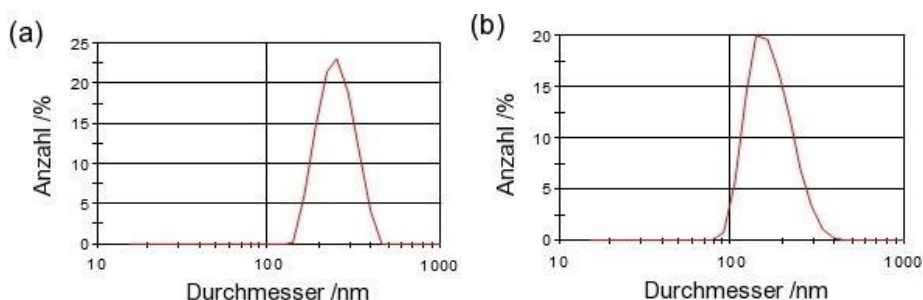


Abb. 10: Verteilung der Durchmesser der  $\text{SiO}_2$  Partikel (a) vor und (b) nach dem Kalzinieren.

Um die Polystyroloberfläche mit Siliziumdioxidsphären zu beschichten, werden diese in Ethanol vorgelegt und die weiteren Edukte zugegeben. Bereits nach 20 bis 30 Minuten ist die Bildung der Stöberpartikel anhand der Trübung der Lösung erkennbar. Aber erst nach 18 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen und die Oberfläche der Fasern vollständig mit Siliziumdioxidsphären bedeckt (Abb. 11a-c). Die Haftung der Partikel an den Polymer-Siliziumdioxid-Grenzflächen ist dann ausreichend stark, so dass die Reaktionslösung abgetrennt, das erhaltene Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposite mit Ethanol gewaschen und anschließend bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet werden kann. Die Dauer der vorherigen  $\text{O}_2$ -Plasmaabehandlung der Polystyrolfasern hat auf die Haftung keinen nennenswerten Einfluss. Experimente zeigten, dass die Zahl der gebildeten Hydroxyl- und Carboxylgruppen bereits nach einer Minute ausreichend ist, um die Siliziumdioxidkugeln an die Templatoberfläche zu binden (siehe Kap. 3.1.3).



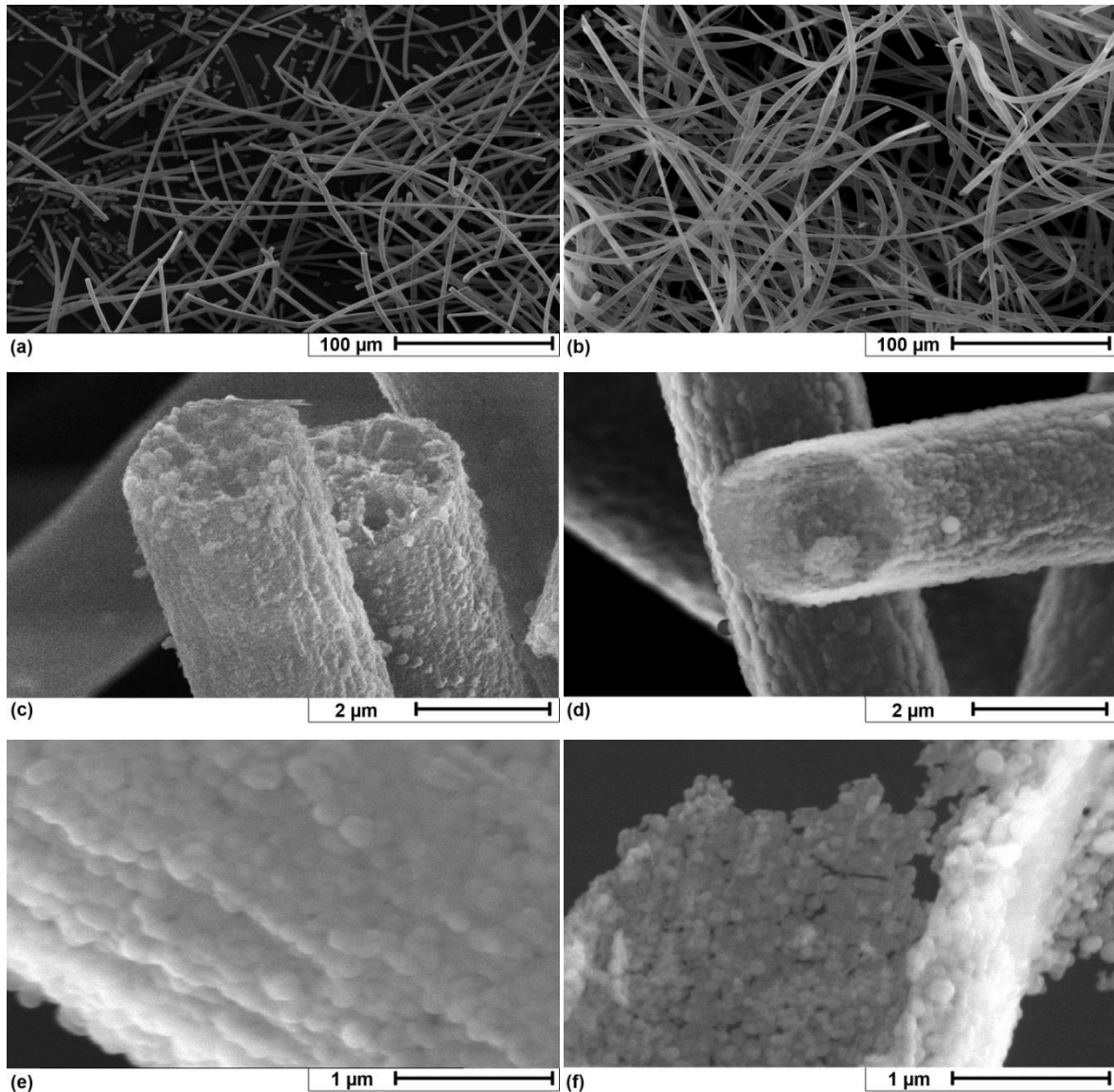


Abb. 11: SEM Aufnahmen a-c) des  $\text{SiO}_2$ -PS-Komposites und d-f) der Siliziumdioxidröhren in verschiedenen Auflösungen.

Die Entfernung des Polymers aus den Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositfasern erfolgt bei  $750^\circ\text{C}$ . Dadurch werden Siliziumdioxidröhren mit einem Durchmesser von durchschnittlich  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  (Abb. 11d-f). Somit ist der Röhrendurchmesser im Vergleich zu den Polystyrolfasern reduziert. Dies kann u.a. auf die Schrumpfung des Siliziumdioxidmaterials um etwa 20% bei der Kalzinierung zurückgeführt werden. Auf der Röhrenoberfläche ist noch deutlich die Sphärenstruktur zu erkennen. Die Wandstärke von  $150\pm 20\text{ nm}$  entspricht nahezu dem Durchmesser der ungeordneten Siliziumdioxidpartikel mit  $148\pm 10\text{ nm}$  (Abb. 10b), somit kann davon ausgegangen werden, dass sich nur eine Monolage von Sphären auf der Oberfläche anlagert.

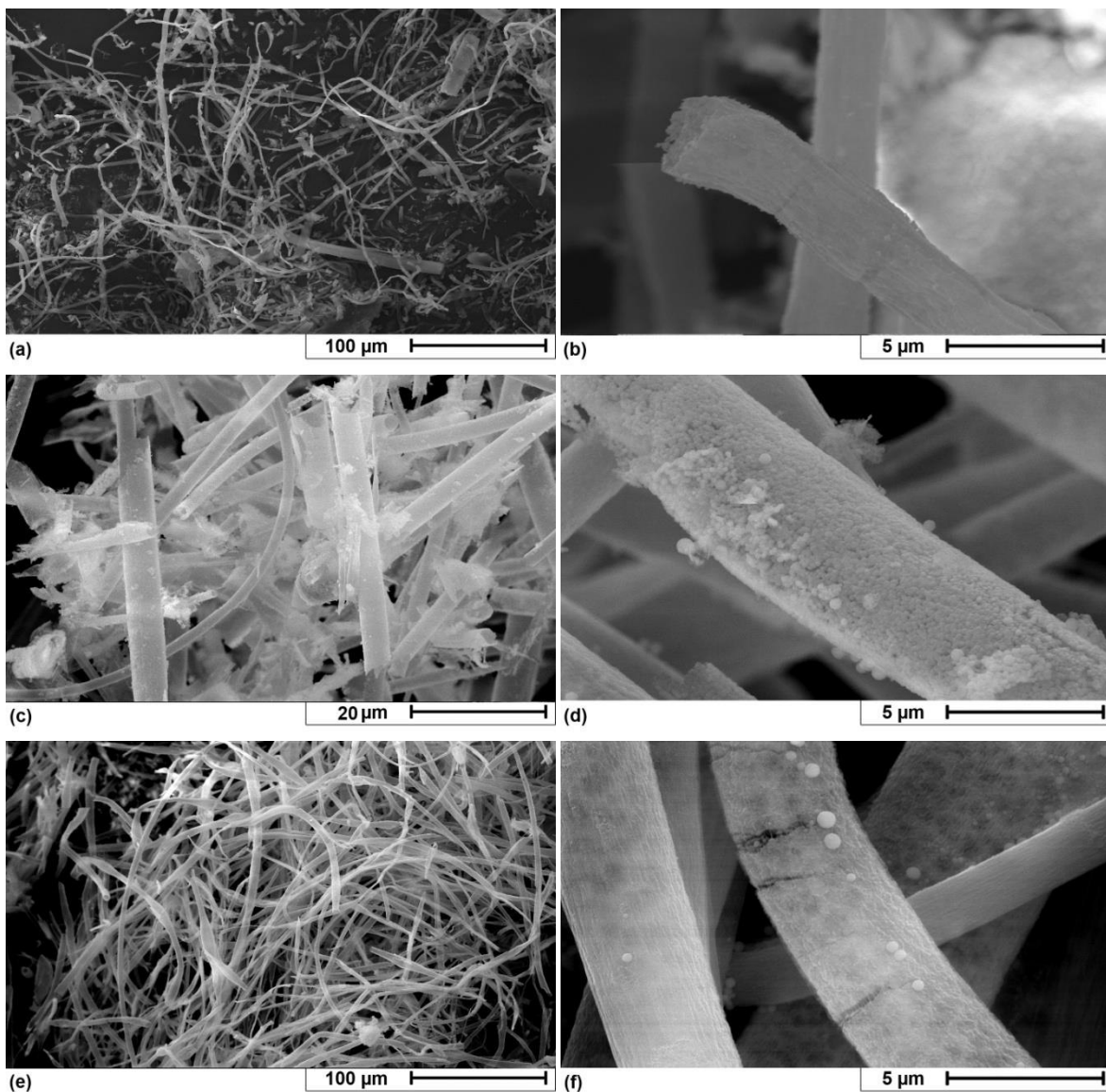


Abb. 12: Siliziumdioxid-PS-Komposite entstanden bei unterschiedlichen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen: a,b) schnellem Rühren, c,d) vorsichtigem Spülen und e,f) Trocknung bei 110°C.

Verschiedene Faktoren, die die Synthese beeinflussen können, wurden variiert um in der Folge die maßgeblichen Einflüsse auf die Qualität und Ausbeute der erhaltenen Siliziumdioxid-Röhren zu bestimmen. Es zeigte sich, dass die Rührgeschwindigkeit während der Synthese und das Waschen bzw. die Trocknung der Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositfasern entscheidend sind. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass erhöhter mechanischer Stress in Folge einer zu hohen Rührgeschwindigen die Fasern verformt und zudem keine gleichmäßige Bedeckung der Polymeroberfläche mit  $\text{SiO}_2$ -Material erfolgt (Abb. 12a,b). Nach der Synthese ist ein intensives Waschen der Kompositfasern notwendig, um die noch lose anhaftenden Siliziumdioxidsphären zu entfernen (Abb. 12c,d). Unterbleibt dies kann kein röhrenförmiges Produkt nach dem Entfernen des Polymers erhalten werden. Die

noch anhaftenden Sphären führen möglicherweise zu einem erhöhten Druck auf die Röhrenstruktur, so dass die Röhrenstruktur beim Entfernen des Templates kollabiert. Die Trocknung der gewaschenen Kompositfasern ist ebenfalls entscheidend für die Qualität und Ausbeute der Syntheseprodukte. Temperaturen über der Erweichtemperatur von 80°C des Polystyrols führen zur Verformung der Fasern und es werden Risse in der Siliziumdioxidschicht erzeugt (Abb. 12e,f). Zudem sind neben den Röhren zusätzliche Partikel erkennbar. Diese führen während des Kalzinierens zum Zerschneiden der Oxidröhren. Der größte Effekt kann durch das Aufsprühen einer Siliziumdioxidsolllösung auf das getrocknete Siliziumdioxid-Polystyrol-Faserkomposit erzielt werden. Die Siliziumdioxidsphären sind nur gering verbunden, so dass durch das Einbringen von zusätzlichem Siliziumdioxidmaterial, dass sich an den Kontaktstellen der Kugeln anlagert, die Stabilität der SiO<sub>2</sub>-Röhren erhöht werden kann.

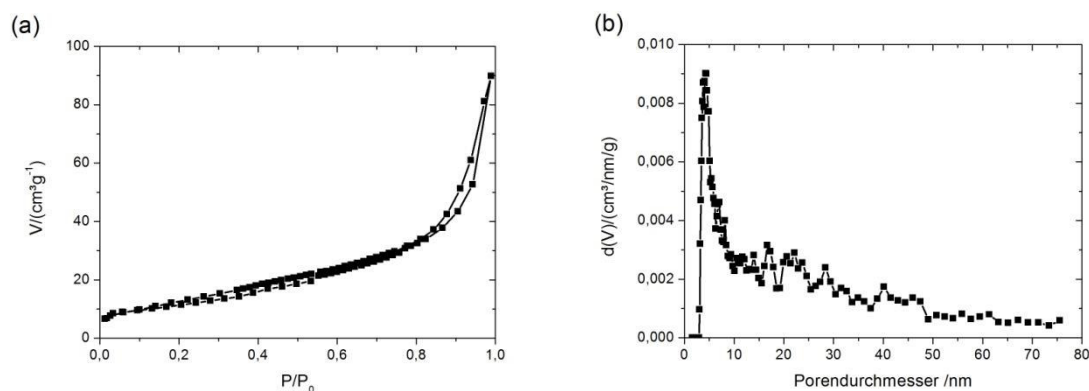


Abb. 13: a) Stickstoffadsorptionsisotherme und b) Porenverteilung nach DFT für die Siliziumdioxidröhren.

Die durch Stickstoffadsorption erhaltene Isotherme (Abb. 13a) der Siliziumdioxidröhren zeigt einen Typ II Verlauf nach der Einteilung der IUPAC [199], was typisch für ein gering poröses bzw. makroporöses Material ist. Dies wird auch in der geringen spezifischen BET-Oberfläche von 42 m<sup>2</sup>/g und dem geringen Porenvolumen von 0,12 cm<sup>3</sup>/g deutlich. Dennoch liegen diese Werte deutlich über der geometrischen Oberfläche unter der Annahme, dass es sich bei den Siliziumdioxidsphären um ideale Kugeln handelt. Dies spiegelt sich auch die berechnete Porenverteilung nach der DFT-Methode (dt. Dichtefunktionaltheorie, engl. *density function theory*; Abb. 13b) wider. Diese repräsentiert eine Verteilung von Poren im Bereich von 4 bis 75 nm mit einem lokalen Porenmaximum bei 4,4 nm. Bereits frühere Untersuchungen zeigten, dass bei SiO<sub>2</sub> Sphären, entstanden durch eine Prozessführung nach Stöber [198], eine gewisse Porosität in Abhängigkeit von der Partikelgröße zu beobachten ist [200]. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung der Röhren ergab, dass das Siliziumdioxidmaterial amorph ist.

#### 4.1.2 Modifizierung der Siliziumdioxidröhren mit Metalloxidnanopartikeln

Um die Oberfläche der Siliziumdioxidröhren mit Metalloxidnanopartikel zu modifizieren, standen zwei mögliche Substrate zur Wahl. Daher wurden verschiedene Metallsalzlösungen sowohl auf die Oberfläche des Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposit sowie auf die der kalzinierten SiO<sub>2</sub>-Röhren mittels Sprühkondensation aufgebracht. Ziel war es dabei eine möglichst homogene Verteilung und eine hohe Metallkonzentration bzw. Beladung von Si/M=2:1 zu erhalten. Auf diesem Weg sollten auf der katalytisch inaktiven SiO<sub>2</sub>-Oberfläche möglichst viele redoxaktive oder Lewis- bzw. Brönsted-aktive Zentren erzeugt werden. Als Vorläuferverbindungen wurden ZrOCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> und VOSO<sub>4</sub> gewählt, da diese eine vergleichsweise gute Löslichkeit in Ethanol besitzen. Die Sprühlösungen zeigen nur eine geringe Haftung auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche und in Folge kann nur ein Si/M-Verhältnis von etwa 50:1 erreicht werden. Um die Benetzbarkeit zu erhöhen, wurde zusätzlich das Block-Co-Polymer Pluronic P123 (bestehend aus Poly(ethylenglycol)-Poly(propylenglycol)-Poly(ethylenglycol) Blöcken mit der nominalen Formel HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>70</sub> (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>H) als Additiv zugegeben. Dieses bildet sphärische und zylindrische Mizellen aus und beeinflusst so die Oberflächenspannung der Sprühlösung und sorgt für einen besseren Kontakt zwischen der Siliziumdioxid- bzw. Polystyroloberfläche und der Lösung [201]. Durch dessen Zugabe konnte die gewünschte Beladung mit Metalloxid erreicht werden (Tab. 5). Die Auswertung der mittels EDX ermittelten Metallkonzentrationen zeigt einen vergleichbaren Trend für beiden Substrate. Allerdings lassen sich durch die Wahl des Komposites stets höhere Beladungen mit Metalloxid erzielen. Der Kern aus Polystyrol verhindert scheinbar ein Abfließen der gesprühten Lösung und ermöglicht so eine höhere Beladung. Daher wurde das Komposit als Substrat für die Modifikation mit Metalloxid ausgewählt und dessen Produkte für weitere Untersuchungen verwendet. Zudem konnte beim VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Material ein geringer Schwefelgehalt von 0,3 wt.% (0,2 at.% gegenüber V, Si, O) nachgewiesen werden.

Tab. 5: Metallbeladung in Form des Si/M-Verhältnisses, des Gewichtsanteils wt.%, des Atomanteils at.% in Abhängigkeit vom Substrat nach der abschließenden Kalzinierung bestimmt mittels EDX.

Metall	SiO <sub>2</sub> /PS-Kompositfasern			SiO <sub>2</sub> -Röhren		
	Si/M	M /wt. %	M /at. %	Si/M	M /wt. %	M /at. %
Ti	0	60,8	35,0	6	12,7	5,6
V	1	45,9	23,5	4	16,4	7,1
Zr	2	52,2	19,6	2	48,0	17,7



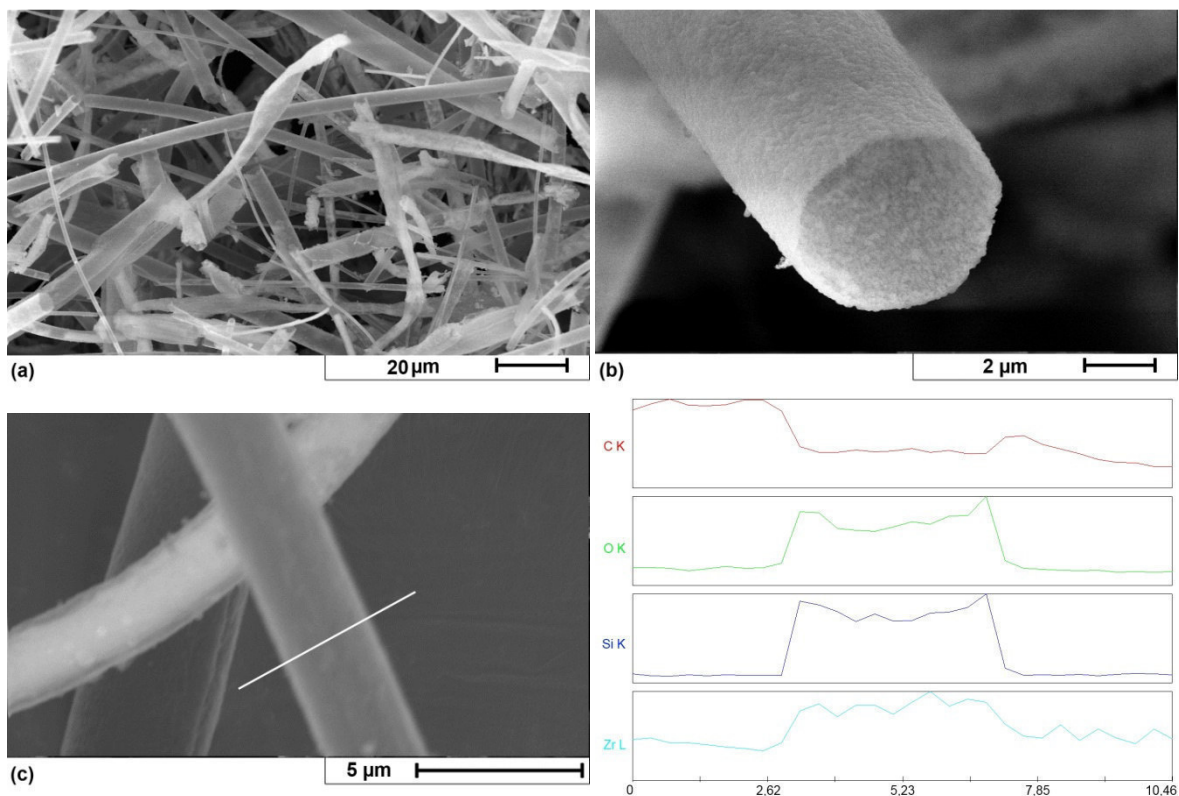


Abb. 14: a,b) SEM-Aufnahmen der  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -Kompositröhren und c) der Konzentrationsverlauf der Elemente C, O, Si, Zr entlang des markierten Bereichs einer Röhre.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass nach dem Aufsprühen der Sole keine zusätzlichen Partikel auf der Röhrenoberfläche oder in der Umgebung dieser beobachtet werden können (Abb. 14a,b). Die partikuläre Struktur scheint vermindert, so dass davon auszugehen ist, dass sich die aufgesprühten Sole in den Zwischenräumen zwischen den Siliziumdioxidsphären sammeln und dort bei der Kalzinierung zu Oxidpartikeln umgesetzt werden. Um sicher zu stellen, dass die Oberfläche gleichmäßig von den Metalloxiden bedeckt ist, wurde ein EDX-Scan entlang des Röhrenquerschnittes durchgeführt (Abb. 14c,d). Der Konzentrationsverlauf von Sauerstoff, Silizium und Titan entspricht dabei dem Querschnitt der Faser. Es kann also von einer gleichmäßigen Bedeckung der Röhrenoberfläche mit Titan- bzw. Zirkoniumdioxid ausgegangen werden. Der Konzentrationsanstieg der gemessenen Elemente am Rand der Röhren ist auf die dortige erhöhte Eindringtiefe und das damit verbundene stärkere Signal zurück zu führen.

Anders verhält es sich bei der Vanadiumlösung (Abb. 15). Nach der Kalzinierung zeigen sich Fasern, deren Oberfläche vollständig mit Partikeln bedeckt ist. In Folge des Aufsprühens wurde die Siliziumdioxidoberfläche offenbar vollständig mit größeren  $\text{VO}_x$ -Kristalliten bedeckt und dabei die Röhrenstruktur zerstört.

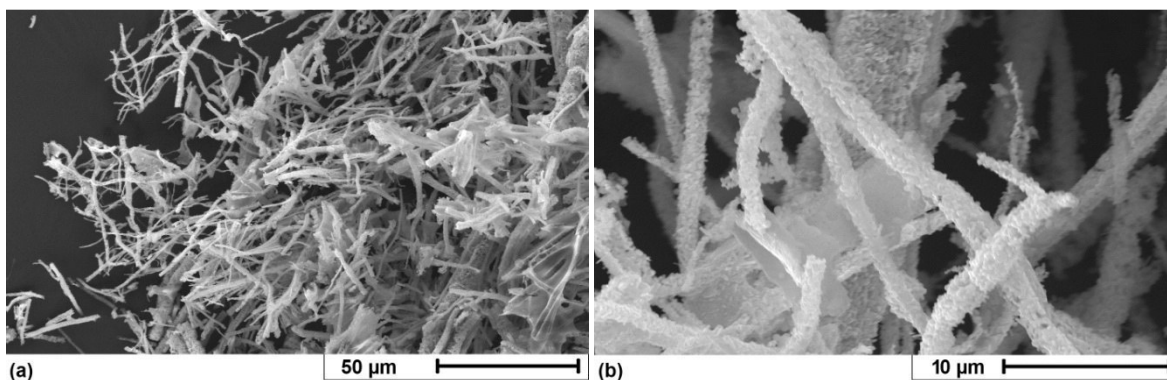


Abb. 15: SEM-Aufnahmen der VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Kompositfasern.

Um die entstanden oxidischen Phasen genauer charakterisieren zu können, wurden von den modifizierten Materialien noch röntgendiffraktometrische Messungen und UV/vis-Spektroskopie durchgeführt (Abb. 16). Die beobachteten Reflexe lassen sich der Anatasmodifikation (JCPDS Nr. 71-1167) für die TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Röhren, Vanadiumpentoxid in der Shcherbinaitmodifikation (JCPDS Nr. 41-1426) für die V-haltige Probe, sowie monoklinem und tetragonalem Zirkoniumdioxid (JCPDS Nr. 78-1807 und 42-1164) für das ZrO<sub>2</sub>-Komposit zuordnen. Zwar handelt es sich bei tetragonalem ZrO<sub>2</sub> um eine Hochtemperaturphase, die erst oberhalb einer Temperatur von 1170°C gebildet wird. Jedoch ist bekannt, dass sie auch durch die Synthese aus wässrigen Lösungen oder thermischer Zersetzung von zirkoniumhaltigen Salzen bereits bei Temperaturen von ca. 400°C metastabil erhalten werden kann [202][203].

Zudem ist aus dem Röntgendiffraktogramm erkennbar, dass Zirkoniumdioxid und Vanadiumpentoxid in kristalliner Form vorliegen, während Titandioxid in nanokristalliner Form vorliegt. Dies deckt sich mit den SEM-Beobachtungen (Abb. 14a,b). Im UV-Spektrum des Titankomposites zeigt sich eine starke Absorption im Bereiche zwischen 200 bis 350 nm, was für die Anwesenheit von tetraedrischen Ti(IV)-Zentren in der Form von oligomerisierten Spezies spricht [204]-[206]. Die zu erwartende Absorption bei 385 nm, die typisch für die Anatasphase ist, tritt jedoch nicht auf, was sich mit der geringeren Größe der TiO<sub>2</sub> Nanopartikel, beobachtet im XRD und SEM, deckt. Das mit Zirkonium modifizierte Material wird durch eine Adsorption im Bereich 200 bis 400 nm charakterisiert, was auf tetraedrisch und siebenfach koordiniertes Zirkonium zurück zu führen ist [207]-[209]. Das UV-Spektrum des Vanadiummaterials weist den breitesten Absorptionsbereich von 200 bis 500 nm auf, welcher durch gering energetische *charge-transfer*-Übergänge von pseudotetraedrischen und oktaedrischen Vanadiumspezies bedingt ist, wie sie auch vom Vanadiumpentoxid bekannt sind [210]-[212].

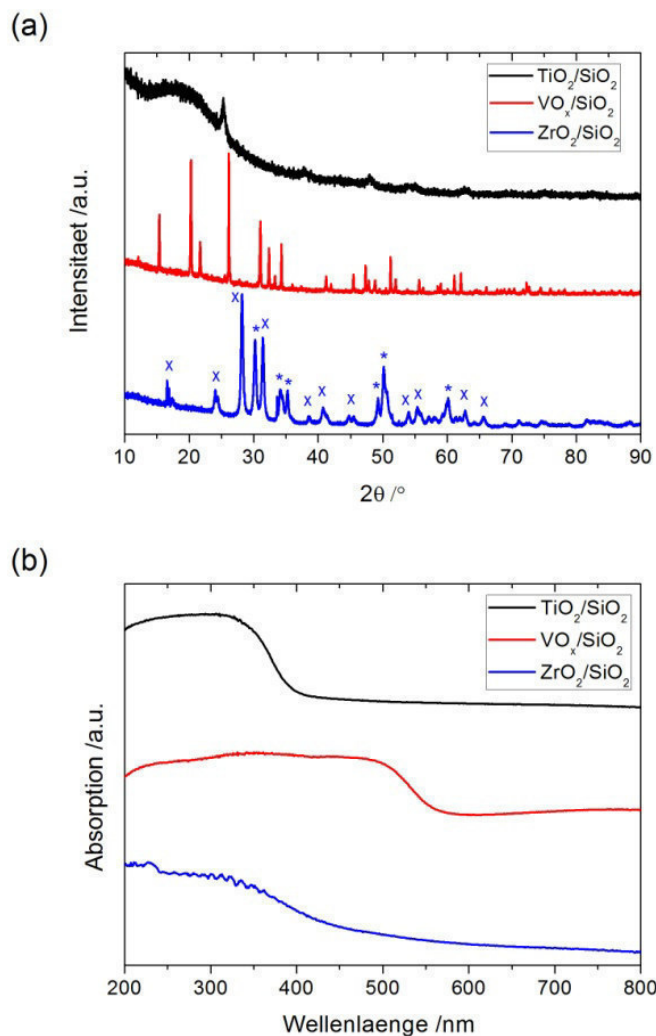


Abb. 16: a) Röntgendiffraktogramme und b) UV-Spektren des  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Komposites in der Anatasmodifikation (schwarz), des  $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$ -Komposites in der Shcherbina-Phase (rot) und des monoklinen (x) bzw. tetragonalen Zirkoniumdioxides (\*) des  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -Komposites (blau).

Somit konnte das Ziel erreicht werden, Metalloxidnanopartikel gleichmäßig auf die Oberfläche der Siliziumdioxidröhren aufzubringen, indem entsprechende Metalloxidsole bzw. -lösungen, versetzt mit Additiven für die Optimierung der Benetzung bzw. der Löslichkeit, auf die Siliziumdioxid-Polystyrol-Fasern aufgesprüht wurden. Abschließend wurden die modifizierten Komposite kalziniert, um das Templat zu entfernen und die Vorläuferverbindungen zu den entsprechenden Oxiden umzusetzen.

#### 4.1.3 Umwandlung des Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposites zu Siliziumdioxidröhren

Um die vollständige Entfernung des Polystyrol-templates aus dem Siliziumdioxid-Polymer-Kompositmaterial durch Kalzinierung sicherzustellen, wurde dieser Prozess thermogravimetrisch unter identischen Bedingungen verfolgt und mit dem Verhalten der Einzelkomponenten verglichen (Abb. 17). Bei den Kompositfasern findet unter

Sauerstoffatmosphäre ab einer Temperatur von etwa 290°C ein Masseverlust von 88% statt (schwarze Kurve). Ein weiterer Masseverlust von weiteren 4% tritt ab 450°C auf. Im Vergleich dazu kann unter Inertbedingungen (rote Kurve) nur ein Masseverlust ab 390°C beobachtet werden. Ab einer Temperatur von 580°C kann unabhängig von der herrschenden Atmosphäre kein weiterer Masseverlust bis zu einer Temperatur von 950°C beobachtet werden. Die erhaltene Restmasse beträgt in beiden Fällen 9% des Siliziumdioxid-Polystyrol Komposites.

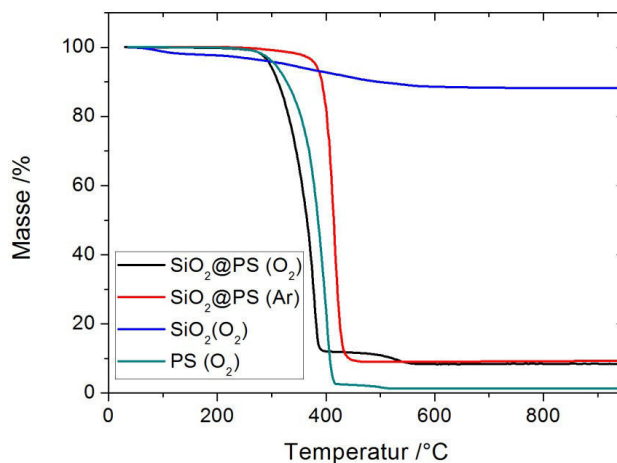


Abb. 17: TGA-Messungen des Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposites an Luft (schwarz) und Inertgasatmosphäre (rot) im Vergleich zu den SiO<sub>2</sub> Sphären (blau) und Polystyrolfasern (grün) als Einzelkomponenten jeweils an Luft.

Um eine Zuordnung der Zersetzungsstufen zu den Komponenten zu ermöglichen, wurden die reinen SiO<sub>2</sub>-Kugeln (blaue Kurve) und die Polystyrolfasern (grüne Kurve) als Einzelmaterialien unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre prozessiert. Es zeigt sich, dass die Zersetzung des Polystyrols für den größten Anteil des Massenverlustes von etwa 76% verantwortlich ist. Im Vergleich dazu erfährt das Siliziumdioxidmaterial nur einen geringen nahezu kontinuierlichen Masseverlust von etwa 12% über einen Temperaturbereich bis 450°C. Dieser ist auf den Verlust des Kondensationswassers der freien Silanolgruppen bei der Vernetzung und dem Abbau der Alkylgruppen zurück zu führen. Polystyrol wird unter oxidierenden Bedingungen zum einen zu Styrol abgebaut, welches bei Temperaturen von über 145°C gasförmig vorliegt. Dieses wird weiter über verschiedene Zwischenprodukte, wie z.B. der Benzoessäure, zu Kohlenstoffmonooxid und -dioxid zersetzt. Zum anderen zersetzt sich Polystyrol ab einer Temperatur von 300°C zu einer Vielzahl von Stoffen: Aldehyde (u. a. Formaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd), Alkene (z. B. Buten, Isobuten) und verschiedene aromatische Verbindungen (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Naphthalin usw.) [213]. Ein geringer Anteil wird aufgrund eines unvollständigen Abbaus zu Kohlenstoff



umgewandelt, welcher dann in einer zweiten Zersetzungsstufe ab 450°C verbrennt. Nach dem Abschluss der Kalzinierung verbleibt eine Kohlenstoffrestmasse von 1,4%. Um diese verbleibende Kohlenstoffrestmasse während des Umsatzes des Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposites zu den Siliziumdioxidröhren deutlich zu reduzieren, wurde eine lange Kalzinierungsdauer von vier Stunden gewählt. Danach besteht weniger als 0,1 % der kalzinierten Masse der Siliziumdioxidröhren aus Kohlenstoff (bestimmt mittels CNH-Elementaranalyse).

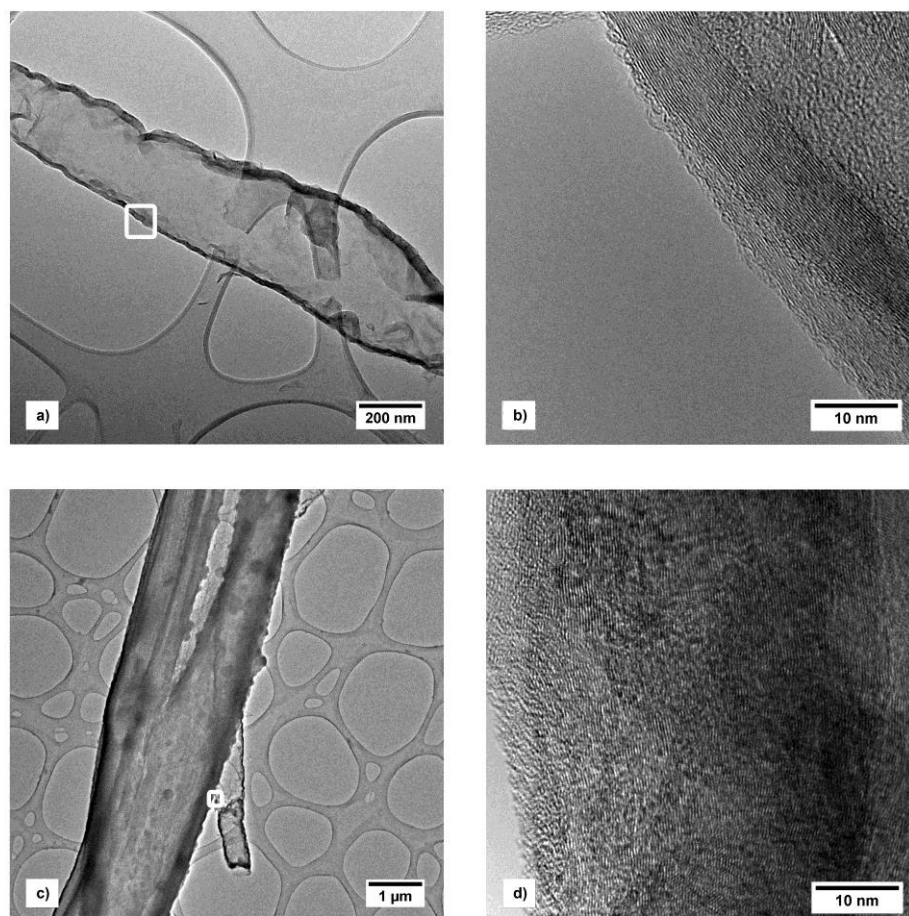


Abb. 18: TEM-Aufnahmen a) einer isolierten Kohlenstoffröhre nach der Entfernung der Siliziumdioxidröhre mittels Ultraschall. Die markierte Stelle ist in der Vergrößerung in b) dargestellt und einer c) aufgerissenen mit Vanadiumoxid modifizierten MCM-41 Röhre mit heraustretender Kohlenstoffschicht. d) Vergrößerung der in c) markierten Position.

Die Analyse von TEM-Aufnahmen zeigt, dass die unvollständige Entfernung des Polystyrols teilweise zur Ausbildung von dünnen Kohlenstoffschichten auf der Innenwand der Siliziumdioxidröhren unter den verwendeten Bedingungen führt (Abb. 18). Der Abstand der Kristallebenen mit  $0,34 \pm 0,05$  nm entspricht gut den bekannten Werten für graphitischen Kohlenstoff [214]. Aus der Literatur war bekannt, dass infiltriertes Polystyrol in MCM-41 als

---

Quelle für Kohlenstoff und Siliziumcarbide Röhren dienen kann [215]. Allerdings wurde in allen Fällen eine Inertgasatmosphäre zur Synthese verwendet. Da der Kohlenstoffgehalt mit weniger als 0,1 wt.% der kalzinierten Siliziumdioxidmasse sehr gering ist, ist davon auszugehen, dass die Karbonisierung im Vergleich zur vollständigen Verbrennung bzw. Zersetzung des Polystyrols zu  $\text{CO}_2$  ein untergeordneter Prozess ist. Wahrscheinlich tritt dieser nur unter spezifischen Bedingungen auf, wenn beispielsweise die Röhrenöffnungen teilweise oder vollständig blockiert sind. In diesem Fall ist keine ausreichende Sauerstoffzufuhr während des Abbaus gewährleistet. Es zeigte sich, dass diese Kohlenstoffschichten stabil sind gegenüber den im Anschluss an den Siliziumdioxidröhren durchgeführten Modifizierungen. Sowohl nach der pseudomorphen Transformation oder der Verankerung von Metallocenen (beschrieben in Kap. 4.2.1 und 4.2.4), gefolgt von den notwendigen Kalzinierungsschritten, konnte deren Auftreten mittels TEM nachgewiesen werden.

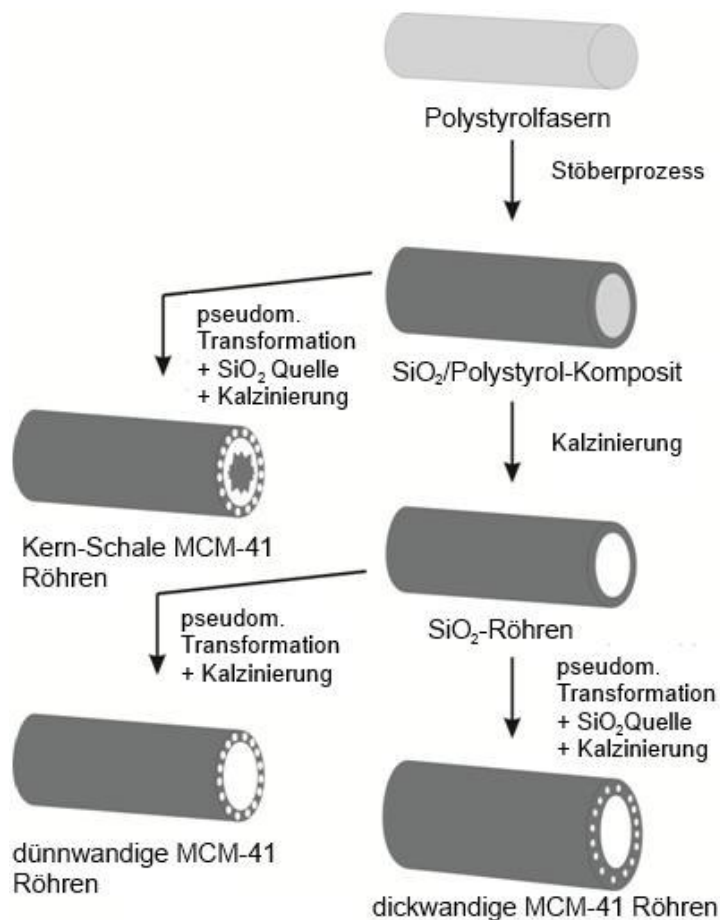
---

## 4.2 Synthese und Charakterisierung von Röhren und Kern-Schale-Fasern mit MCM-41 Struktur

---

Die Technik der pseudomorphen Transformation mittels einer basischen Tensidlösung wurde genutzt, um die in Kapitel 4.1 hergestellten Siliziumdioxidmaterialien unter Erhalt der röhren- bzw. faserförmigen Gestalt in eine poröse MCM-41 Form zu überführen. Eine Übersicht über die erzielten Morphologien und deren Syntheseweg bietet Schema 13. Ausgangspunkt sind in allen Fällen die gesponnenen und plasmageätzten Polystyrolfasern (Kap. 3.1), deren Oberfläche durch den sogenannten Stöberprozess [198] mit einer Schicht Siliziumdioxidkugeln bedeckt wurde (Kap. 4.1). Das entstehende Siliziumdioxid/PS-Komposit kann zusammen mit einer weiteren Siliziumdioxidquelle im Transformationsprozess eingesetzt werden. Als Produkt wird ein hochporöses Material mit einer Kern-Schale-Morphologie erhalten. Wird das Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposit vor der Verwendung im pseudomorphen Transformationsprozess kalziniert, d.h. das Polymer thermisch entfernt, werden MCM-41 Röhren erzeugt, deren Wandstärken sich durch die Zugabe von einer zusätzlichen Siliziumdioxidquelle noch weiter variieren lassen. Als zweite  $\text{SiO}_2$  Quelle wurde das kommerzielle LiChroprep® Si 60 gewählt, da es im Unterschied zu den  $\text{SiO}_2$  Sphären mit  $367 \text{ m}^2/\text{g}$  eine deutlich größere Oberfläche aufweist und sich durch den hohen Partikeldurchmesser von 40 bis  $65 \text{ }\mu\text{m}$  gut von den  $\text{SiO}_2$  Röhren bzw.  $\text{SiO}_2/\text{PS}$  Komposit abtrennen lässt.

Damit können durch die pseudomorphe Transformation aus den zwei verschiedenen Siliziumdioxidprodukten, drei MCM-41 Materialien mit unterschiedlicher Röhren- bzw. Fasermorphologie erzeugt werden. Zusätzlich können die Materialien während und im Anschluss an die pseudomorphe Transformationssynthese modifiziert werden. Damit können verschiedenartige Metalloxide bzw. organische funktionelle Gruppen auf die Oberfläche aufgebracht und die Porengröße variiert werden. Die mechanische und thermische Stabilität der Fasern und Röhren mit MCM-41 Struktur ist vergleichbar zu anderen porösen Siliziumdioxidpartikeln und hängt maßgeblich von der Röhrenstruktur ab. Eine mechanische Durchmischung in Lösungsmitteln durch Schütteln oder Pumpen ist ohne Verlust der Röhren oder Faserstruktur möglich. Lediglich die Verwendung eines Rührkerns sollte vermieden werden.



Schema 13: Darstellung der Synthese der verschiedenen röhren- bzw. faserförmigen MCM-41 Materialien basierend auf der pseudomorphen Transformation des Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposites und den Siliziumdioxidröhren [216].

#### 4.2.1 Synthese von Röhren mit MCM-41 Struktur

Die aus der templatgestützten Synthese erhaltenen gering porösen SiO<sub>2</sub> Röhren wurden mit einer basischen Tensidlösung versetzt und der pseudomorphen Transformation unterzogen. Dabei diente als strukturdirektierendes Agens das Cetyltrimethylammoniumkation CTA<sup>+</sup> und als Base wurden entweder Hydroxidionen, erhalten durch einen Anionentausch OH<sup>-</sup> gegen Br<sup>-</sup>, oder Natriumhydroxid eingesetzt. Damit unterscheiden sich beide Ansätze deutlich in der Anzahl der eingebrachten Ionen: im ersten CTAOH-Fall kommen lediglich das Tensidkation CTA<sup>+</sup> und Hydroxidionen OH<sup>-</sup> vor, während im zweiten (als CTAB/NaOH bezeichnet) zusätzlich Natriumkationen Na<sup>+</sup> und Bromanionen Br<sup>-</sup> die Reaktion beeinflussen.

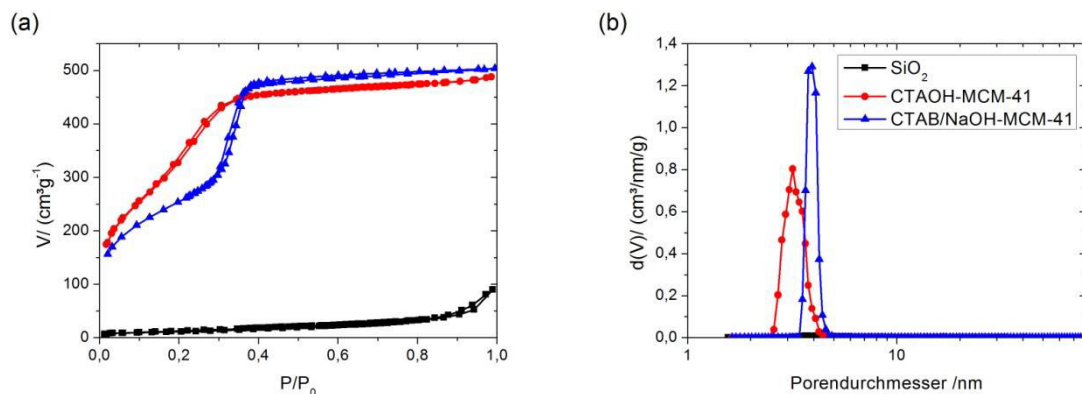


Abb. 19: a) Stickstoffadsorptionsisothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT für die Siliziumdioxidröhren (schwarz), die MCM-41 Röhren aus dem CTAOH-Ansatz (rot) und dem CTAB/NaOH-Ansatz (blau).

Die Analyse der transformierten Produkte mittels Stickstoffadsorption zeigt, dass sich die Gestalt der Isothermen von Typ II für die Siliziumdioxidröhren zu Typ IV für die MCM-41 Röhren verändern (Abb. 19a). Dies ist typisch für mesoporöse Materialien. Dabei stellt die Isotherme aus der CTAOH-Synthese einen Grenzfall zum Erscheinungsbild einer Adsorptionsisotherme für mikroporöse Materialien dar. Die Ursache lässt sich durch die Auswertung der Porenweitenverteilung nach DFT ermitteln (Abb. 19b), welche verdeutlicht, dass sich Poren mit einem mittleren Durchmesser von 3,2 nm für den CTAOH- und von 3,9 nm für die CTAB/NaOH-Röhren mit einer engen Porenweitenverteilung gebildet haben. Dabei liegt der Wert für den Porendurchmesser von 3,2 nm noch nahe an dem Bereich bis 2 nm, den die IUPAC für Mikroporen definiert hat und mit steigender Porengröße ist eine kontinuierliche Veränderung des Adsorptionsverhaltens zu beobachten. Die klassische Typ IV Gestalt lässt sich ab einem Durchmesser von ca. 3,5 nm beobachten [217]. Der Unterschied im Porendurchmesser der beiden Ansätze ist durch die Anwesenheit der Bromid-Ionen im CTAB/NaOH-Fall begründet. Diese lagern sich in die Mizellen ein und weiten diese während der Transformation auf. Infolge dessen entstehen Poren mit einem höheren Durchmesser [218]-[220]. Das Porenvolumen ist im Gegensatz dazu für beide Röhrenmaterialien mit etwa  $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$  nahezu identisch. Im Zusammenhang mit der Isothermenänderung und dem Auftreten von Mesoporen erhöht sich auch die spezifische BET-Oberfläche von  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Siliziumdioxidröhren auf einen Wert von  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  für das Transformationsmaterial aus dem CTAOH-Ansatz und auf  $950 \text{ m}^2/\text{g}$  für die NaOH/CTAB-Produkte. Spezifische Oberflächen von  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  sind typisch für MCM-41 Materialien, die



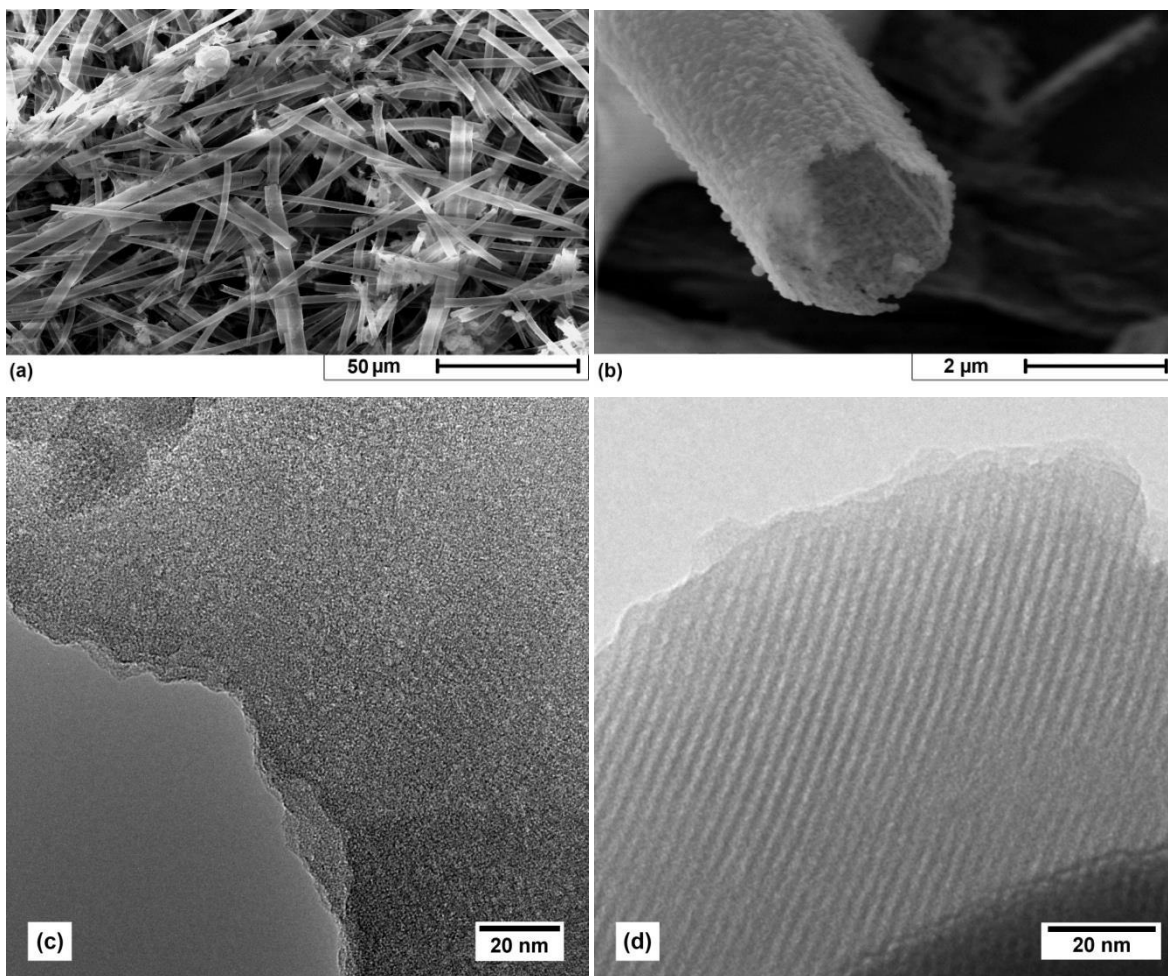


Abb. 20: a,b) SEM- und TEM-Aufnahmen der MCM-41 Röhren c) in der Aufsicht auf eine Röhrenwand bzw. d) Querschnitt einer Sphäre.

durch pseudomorphe Transformationen als auch durch klassische Kondensationssynthesen erzeugt werden.

Die Analyse des transformierten Siliziumdioxidmaterials mittels SEM zeigt, dass sich die röhrenförmige Gestalt nach der Transformation und anschließenden Kalzinierung erhalten hat. Der partikuläre Aufbau der Röhrenwände, der Durchmesser der Sphären, die Dicke der Röhrenwand sowie der -durchmesser zeigen keine signifikante Veränderung (Abb. 20a,b). Um eine Aussage über die Ausrichtung des Porensystems und damit auch über den möglichen Ablauf des Transformationsprozesses treffen zu können, wurden die MCM-41 Röhren ebenfalls mittels TEM untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Poren von den Mantelflächen nach innen ausgerichtet sind (Abb. 20c), aber jede Sphäre eine eigene Ausrichtung des Porensystems aufweist (Abb. 20d).

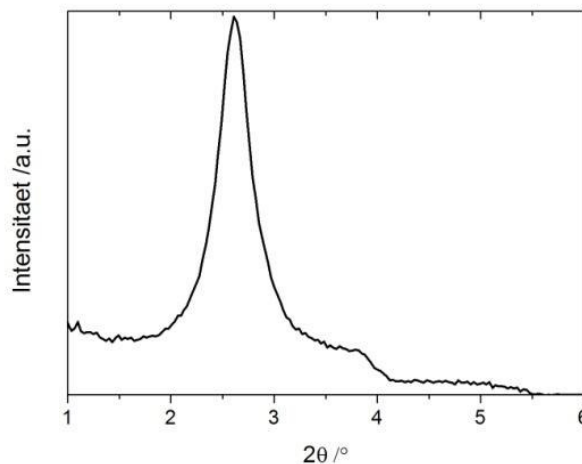


Abb. 21: SAXS-Messung der MCM-41 Röhren nach der CTAOH-Transformationssynthese.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zeigen im Kleinwinkelbereich von  $0^\circ < 2\theta < 10^\circ$  einen deutlichen Reflex bei  $2\theta$  von  $2,6^\circ$  und zwei verbreiterte Reflexe bei  $3,8^\circ$  und  $4,8^\circ$  (Abb. 21). Im Bereich darüber ( $2\theta > 10^\circ$ ) hinaus lassen sich keine weiteren Reflexe beobachten, was in der amorphen Struktur des Materials begründet liegt. Der Hauptreflex lässt sich der  $\langle 100 \rangle$  Ebene zuordnen, wenn man das hexagonale System des MCM-41 zugrunde legt. Weitere Ebenen konnten aufgrund der Reflexbreite im Bereich von  $2\theta$  von  $3^\circ$  bis  $4^\circ$  nicht eindeutig zugeordnet werden.

#### 4.2.2 Synthese von dickwandigen Röhren mit MCM-41 Struktur

Die in Abschnitt 4.2.1 synthetisierten MCM-41 Röhren lassen sich hinsichtlich ihrer Wandstärke durch die Zugabe von zusätzlichem porösen Siliziumdioxidmaterial während des Transformationsprozesses modifizieren. Dabei lässt sich mittels SEM eine Erhöhung der Wandstärke von 200 nm auf 390 nm und das Verschwinden der partikulären Struktur beobachten (Abb. 22).

Der Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen zwischen den MCM-41 Röhren und dem modifizierten Material zeigt für beide ein Typ IV Verhalten (Abb. 23a), welches charakteristisch für mesoporöse Materialien ist. Zusätzlich ergibt sich eine Verschiebung der Hysterese und die Ausbildung einer H1-Charakteristik für die verstärkten Röhren, was typisch für hochgeordnete hexagonale Poren ist. Die unterschiedliche Gestalt der Isothermen ergibt sich durch die Ausbildung von größeren Poren von 3,9 nm nach der modifizierten Transformation (Abb. 23b) im Vergleich zu 3,2 nm für die dünnwandigen Röhren. Die spezifische Oberfläche von  $1183 \text{ m}^2/\text{g}$  erfährt dabei keine signifikante Veränderung, während sich das Porenvolumen auf  $0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$  erhöht. Die Beobachtungen mittels TEM lassen eine

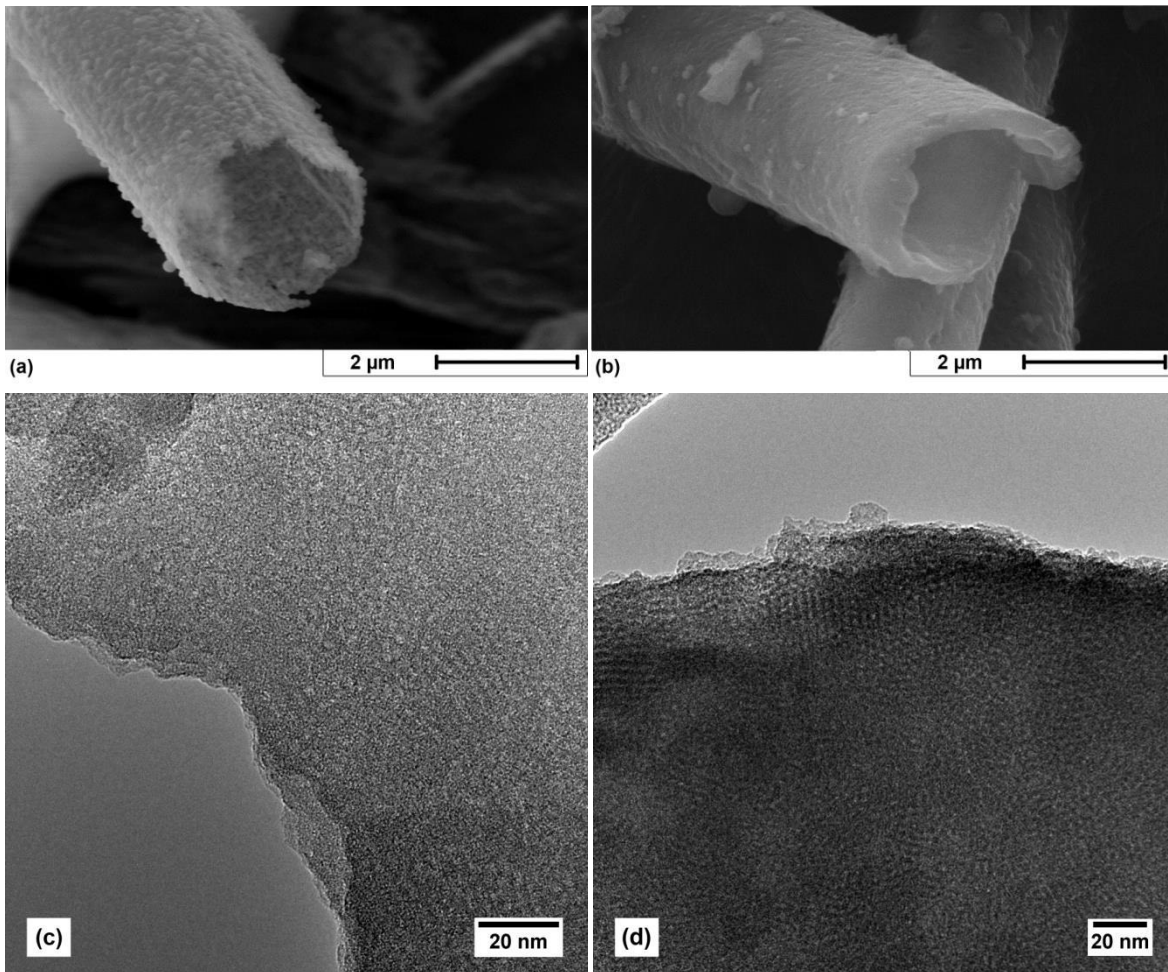


Abb. 22: SEM- und TEM-Aufnahmen einer a,c) dünnwandigen und b,d) dickwandigen MCM-41 Röhre.

vergleichbare mesoporöse Struktur erkennen, deren Organisation im Vergleich zu den unmodifizierten Röhren höher erscheint (Abb. 22c,d). Es ist zu vermuten, dass im Falle der dickwandigen Röhren sich ein kontinuierliches Porensystem ausbildet, während es bei den dünnwandigen Röhren auf die einzelnen  $\text{SiO}_2$  Sphären begrenzt ist. Eine veränderte Orientierung des Porensystems kann aber nicht beobachtet werden.

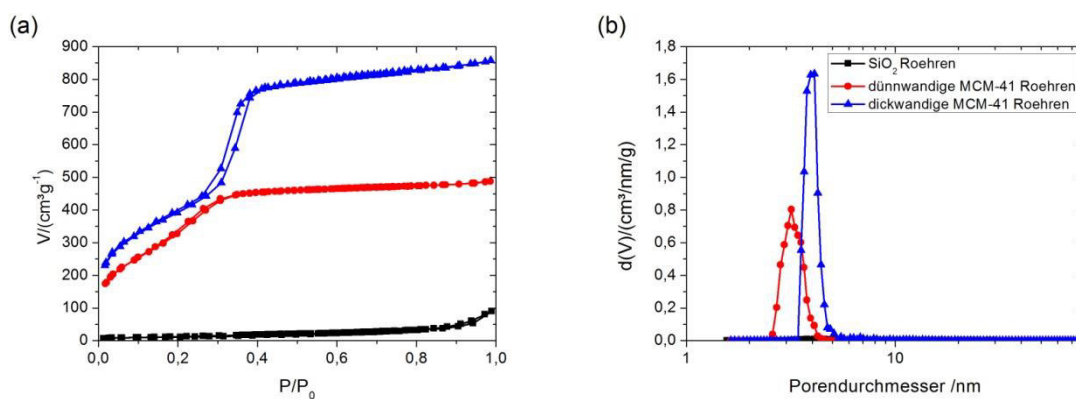


Abb. 23: a) Stickstoffadsorptionsisothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT für die Siliziumdioxidröhren (schwarz), die dünnwandigen (rot) und dickwandigen MCM-41 Röhren (schwarz).



Der Unterschied beider Materialien zeigt sich ebenfalls deutlich in der Röntgenkleinwinkelstreuung (Abb. 24). Der  $\langle 100 \rangle$  Reflex weist eine deutliche Verschiebung zu kleineren  $2\theta^\circ$  Winkeln von  $2,3^\circ$  ausgehend von  $2,6^\circ$  für das dünnwandige Material und eine deutlich gesteigerte Intensität auf. Dies ist begründet in der größeren Einheitszelle und einer deutlichen gesteigerten Ordnung der Mesoporen im Vergleich zu den unmodifizierten dünnwandigen MCM-41 Röhren.

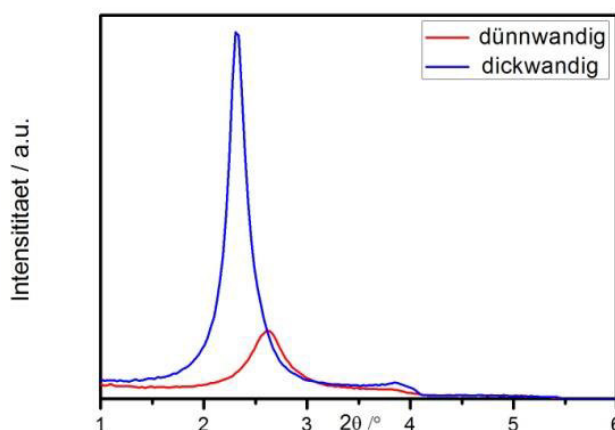
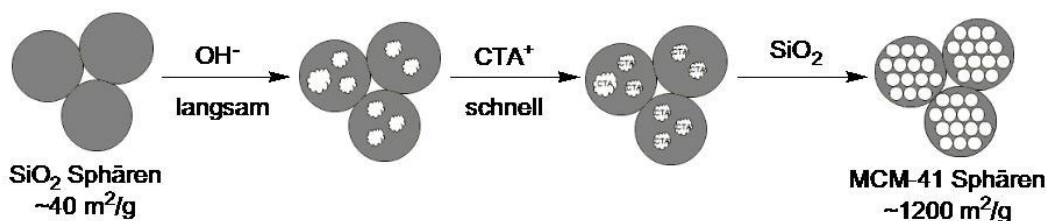


Abb. 24: SAXS-Messungen der dünnwandigen (rot) und der dickwandigen MCM-41 Röhren (blau).

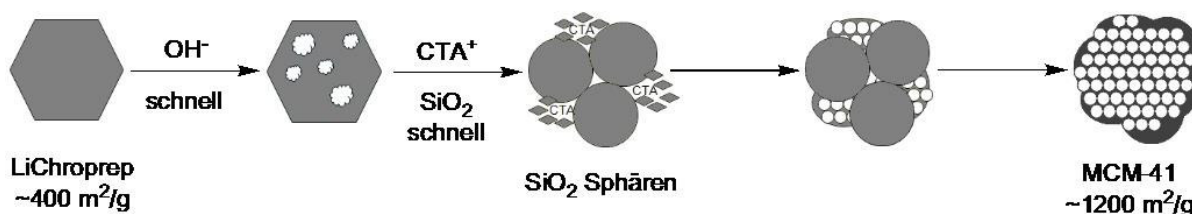
Zurückzuführen ist sowohl die Erhöhung der Wandstärke und die vergrößerten Poren auf die Neubildung von zusätzlichem MCM-41 Material auf der Röhrenoberfläche. Im Zuge dessen verschwindet die partikuläre Struktur zugunsten einer glatten Oberfläche und eines kontinuierlichen Porensystems. Erklärt werden kann dieser Prozess durch die unterschiedliche Kinetik der Transformation von den Siliziumdioxidröhren und LiChroprep<sup>®</sup>, der zusätzlich verwendeten Siliziumdioxidquelle (Schema 14). Es kann angenommen werden, dass das kommerzielle Material zunächst schneller aufgelöst und in Folge transformiert wird als das strukturierte  $\text{SiO}_2$  Material. Grund dafür ist die bedeutend höhere spezifische Oberfläche von  $367 \text{ m}^2/\text{g}$  für LiChroprep<sup>®</sup> im Vergleich zu  $49 \text{ m}^2/\text{g}$  für die  $\text{SiO}_2$  Röhren. Damit kann eine fast 7,5fach größere Oberfläche durch die basische Tensidlösung benetzt werden. Dies beeinflusst das Gleichgewicht von Auflösung und Neuordnung der  $(\text{Si-O})_x$  Cluster während der Transformation, so dass die schnelle Auflösung des kommerziellen Materials auch zu einer schnellen Neubildung von  $\text{SiO}_2$  Nanopartikeln führen kann. Dieses neugebildete Material lagert sich auch auf der Röhrenoberfläche an und dient dort als Templat für die sich ausbildenden Mesoporen. Dies ist bedingt durch die schnellere kinetisch ablaufende Neubildung von  $\text{SiO}_2$  Material im Vergleich zur Transformation der Siliziumdioxidröhren. Im Verlauf der Reaktion wird auch das Material der

Siliziumdioxidröhren transformiert, allerdings lösen sich die einzelnen  $\text{SiO}_2$  Partikel zugunsten des bereits vorhandenen Porensystems auf und ein nahezu kontinuierliches mesoporöses System entsteht. Nach Abschluss der pseudomorphen Transformation liegen sowohl die Siliziumdioxidröhren als auch das kommerzielle LiChroprep® als MCM-41 Material vor.

#### I) Bildung von dünnwandigen MCM-41 Röhren



#### II) Bildung von dickwandigen MCM-41 Röhren



Schema 14: Darstellung der pseudomorphen Transformation ausgehend von den  $\text{SiO}_2$  Sphären I) der dünnwandigen MCM-41 Röhren im Vergleich zu der Bildung II) des dickwandigen Materials unter Anwesenheit der zweiten Siliziumdioxidquelle LiChroprep®.

Der vergrößerte Porendurchmesser lässt sich demzufolge durch die unterschiedliche Kinetik der Bildung des Porensystems erklären. Während bei der Transformation der Siliziumdioxidröhren die partielle Auflösung der  $\text{SiO}_2$  Partikel der maßgebende Schritt ist, ist es bei der modifizierten Transformation die Auflösung des porösen LiChroprep® gefolgt von der Neubildung bzw. Neustrukturierung. Im ersten Fall müssen sich die Mizellen in den gebildeten Hohlräumen anordnen, was deren Anordnung einschränkt und zu einer dichteren Packung führt. In der umgebenden Lösung sind die Mizellen weniger limitiert. In Folge dessen können sich bei dem modifizierten Prozess größere Poren ausbilden.

### 4.2.3 Synthese von Kern-Schale-Fasern mit MCM-41 Struktur

Durch Auswahl der Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositfasern als Transformationsedukt ist es möglich, neben den röhrenförmigen, ein Kern-Schale Material zu erzeugen, bei dem das Röhreninnere mit einem makroporösen, amorphen Siliziumdioxidmaterial gefüllt ist (Abb. 25). Ein derartiges Material mit einem hierarchisch mesoporösen und einem ungeordnet makroporösen Porensystem könnte die Zugänglichkeit von funktionellen bzw. aktiven

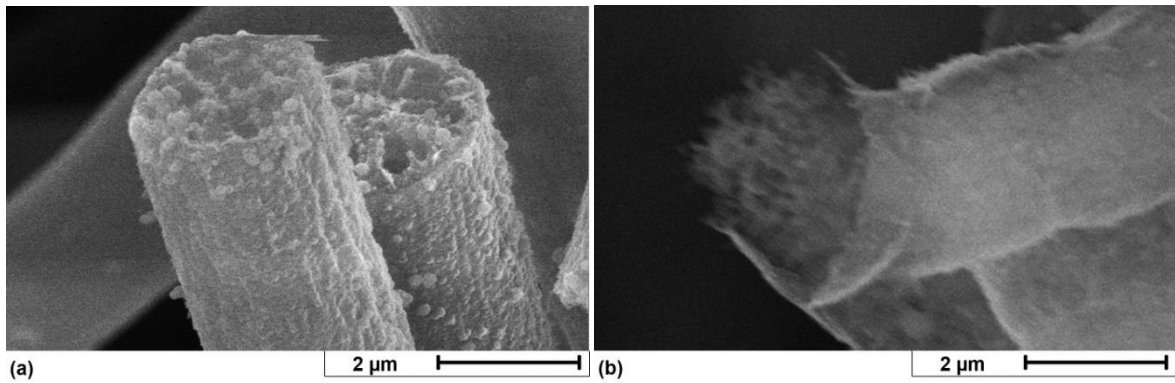


Abb. 25: SEM-Aufnahmen vom a) Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposit im Vergleich zur b) MCM-41 Kern-Schale-Faser.

Gruppen auf der Porenoberfläche gezielt beeinflussen, indem die Porengröße variiert werden kann. Ein offenes Porennetzwerk begünstigt einen gleichmäßigen Austausch und eine schnellere Diffusion von Edukten und Produkten, ohne dass während des Prozesses Poren blockiert werden. Experimente und Simulationen haben gezeigt, dass eine hierarchische Kombination aus verbundenen kleinen und größeren Mesoporen Transportlimitierungen in der Katalyse reduziert und somit höhere Aktivitäten und eine verbesserte Selektivität erreicht werden können [221]-[223]. Große Poren können ebenfalls für den Transport von Flüssigkeiten, wie zum Beispiel in der HPLC, oder Gasen, zum Beispiel als Katalysatorträger, von Vorteil sein [224][225].

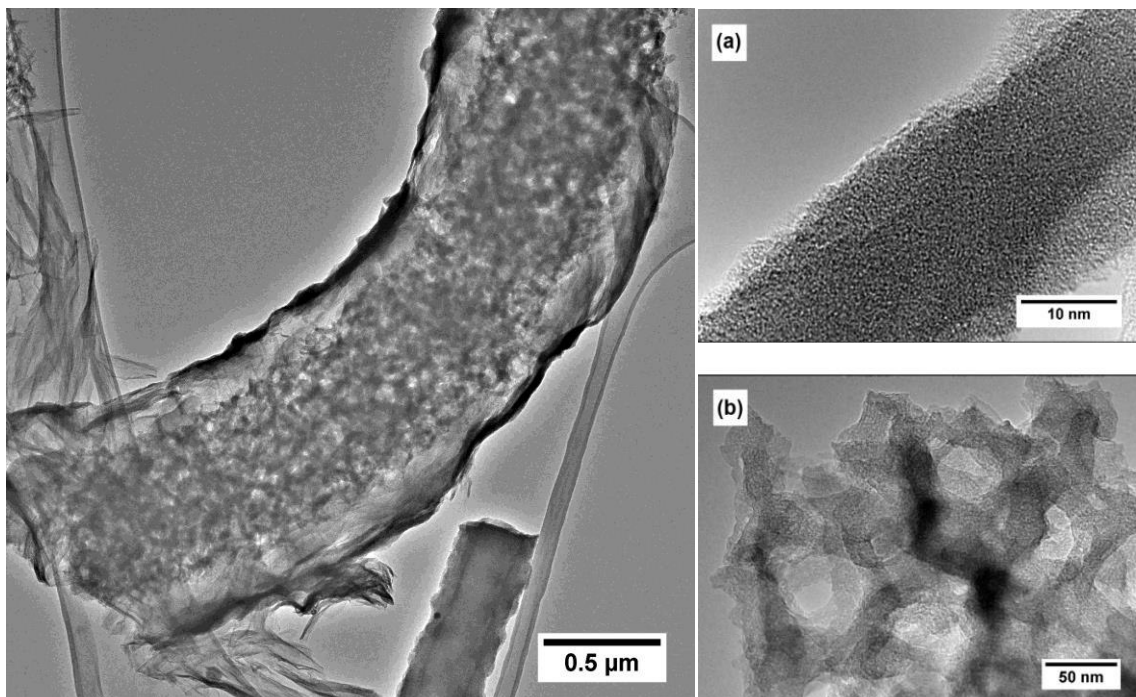


Abb. 26: TEM-Aufnahmen Kern-Schale-Fasern von a) der mesoporösen MCM-41 Wand und b) des Faserkerns gefüllt amorphem makroporösen Siliziumdioxidmaterial.

Die pseudomorphe Transformation kann durch den Einsatz der Siliziumdioxid-Polystyrol-Fasern nur auf der äußeren Oberfläche stattfinden, da das Innere ausgefüllt ist. Allerdings liegt die Reaktionstemperatur von 110°C über dem Erweichpunkt des Polymers von etwa 80°C, so dass sich die vorhandenen Poren aufweiten können und sich ein nahezu kontinuierliches Makroporensystem ausbilden kann. Dieses wird während der Reaktion von der basischen Tensidlösung benetzt und es bildet sich neues Siliziumdioxidmaterial in diesen Hohlräumen. Nach der Entfernung des Polymers durch Kalzinierung bleibt eine Kern-Schale-Struktur zurück. TEM Aufnahmen zeigen deutlich die unterschiedliche Beschaffenheit von Kern und Schale (Abb. 26). Der Kern besteht aus unstrukturiertem, amorphem, makroporösem Siliziumdioxidmaterial, während die kompakte Schale die für MCM-41 typischen hexagonalen Poren aufweist.

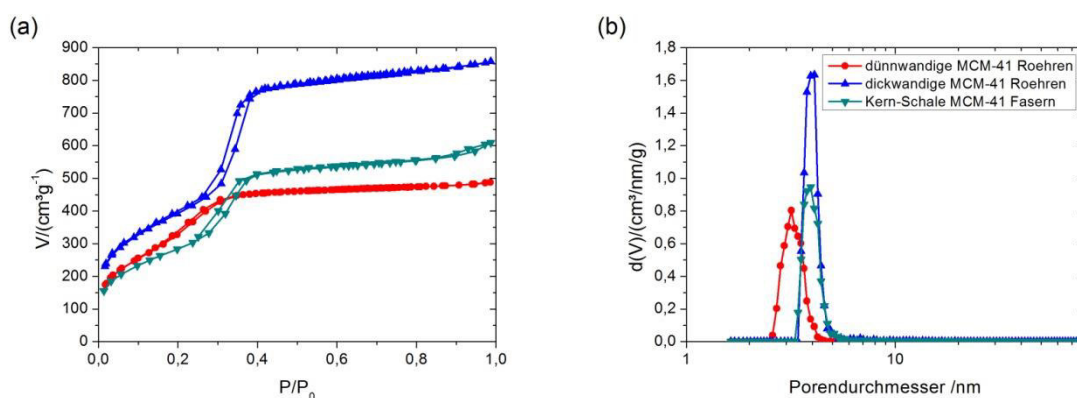


Abb. 27: a) Stickstoffadsorptionsisothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT für die dünnwandigen (rot), dickwandigen MCM-41 Röhren (blau) im Vergleich zu den porösen Kern-Schale-Fasern (grün).

Die Gestalt der Isotherme und die Analyse mittels BET und DFT (in Form von spezifischer Oberfläche, Porenvolumen und –durchmesser, Abb. 27) zeigen, dass die Kern-Schale-Fasern vergleichbar zu den dickwandigen Röhren in Bezug auf ihr Porensystem sind. Dies ist auf den ähnlichen Bildungsprozess zurückzuführen, bei dem eine zweite poröse Siliziumdioxidquelle die Transformation eines gering porösen Vorläufers so beeinflusst, so dass die Neubildung von Siliziumdioxidmaterial gegenüber der Umformung der gering porösen Röhren bzw. Fasern bevorzugt ist. In beiden Fällen entstehen Poren mit einem Durchmesser von 3,9 nm und höhere Porenvolumina von 0,88  $cm^3/g$  für das Kern-Schale- bzw. 0,95  $cm^3/g$  für das dickwandige Material im Vergleich zu dem deutlich geringeren Wert von 0,72  $cm^3/g$  für die dünnwandigen Röhren. Die spezifische Oberfläche erfährt im Vergleich zu den beiden röhrenförmigen Materialien mit 1131  $m^2/g$  keine signifikante Veränderung.



#### 4.2.4 Einbringen von Metallocendichlorid-Komplexen in MCM-41 Poren

Durch die Verankerung bzw. Pfropfung (engl. *grafting*) von Metallocendichloriden der Metall Titan, Vanadium und Zirkonium lassen sich auf direkte Art und Weise Metalloxide auf die Oberfläche der porösen MCM-41 Röhren und Fasern aufbringen, ohne dabei Einfluss auf die Fasermorphologie oder die Porensysteme des MCM-41 Materials zu nehmen (Abb. 28) [226]. Insbesondere die TEM-Aufnahmen zeigen eine mesoporöse Röhrenstruktur und belegen, dass die texturale Struktur nach der Funktionalisierung und der anschließenden Kalzinierung nicht zerstört wurde (Abb. 28c,d). Dazu werden die Metallocene in Dichlormethan gelöst, die strukturierten MCM-41 Materialien in der Lösung suspendiert und die Reaktion durch Zugabe von Triethylamin gestartet (Schema 15). Auf eine mechanische Durchmischung wurde weitestgehend verzichtet, um die Faser- und Röhrenstruktur nicht zu zerstören. Abschließend erfolgt die Kalzinierung, um die strukturierten Metallocen-MCM-41 Hybride in  $\text{MO}_x$ -MCM-41 Materialien umzuwandeln.

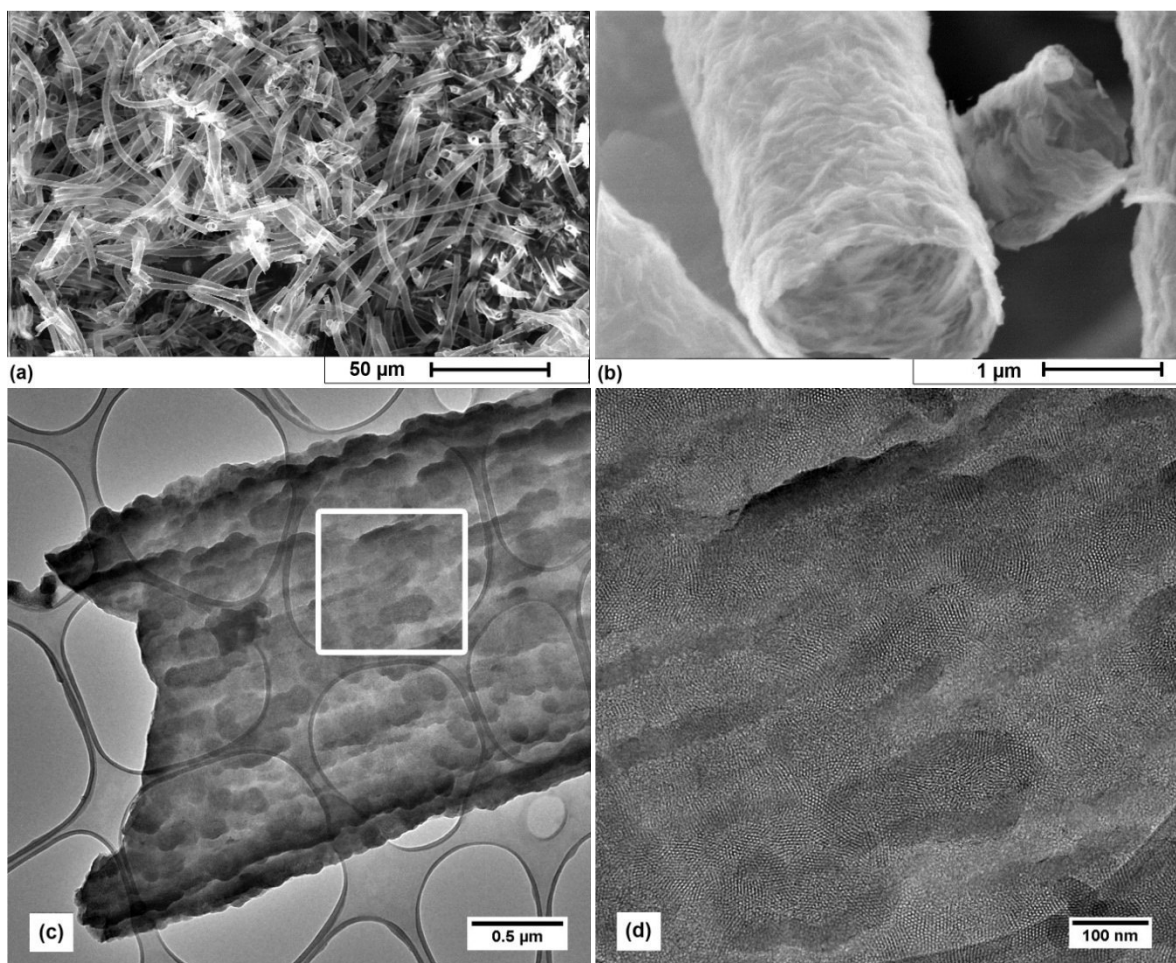
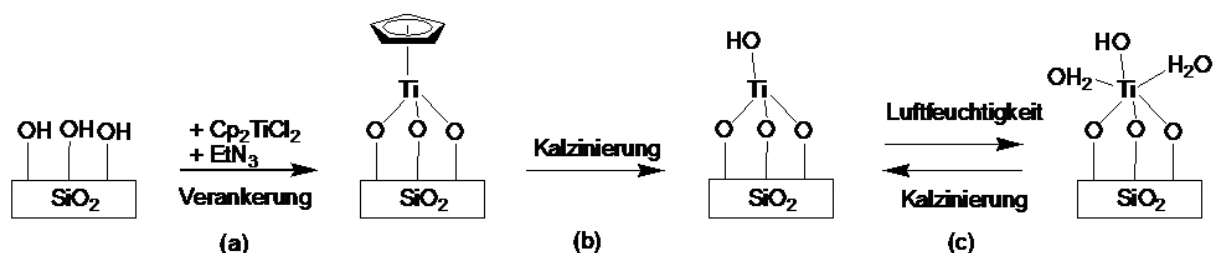


Abb. 28: a,b) SEM-Aufnahmen der mit  $\text{ZrO}_2$  modifizierten MCM-41 Kern-Schale-Fasern und c,d) TEM-Aufnahmen der  $\text{ZrO}_2$  modifizierten dünnwandigen MCM-41 Röhren.



Schema 15: Schematische Darstellung a) der Verankerung des Metalloccenchlorid auf der Siliziumdioxidoberfläche des MCM-41, b) dessen Umwandlung zum Oxid durch Kalzinierung anhand des Titanocens. und c) der reversiblen Hydratisierung der Metalloxidoberfläche mit Wasser aus der Umgebung (nach [226]).

Der Einfluss auf das Porensystem nach dem Aufbringen der verschiedenen Vorläufer gefolgt von der Kalzinierung lässt sich mittels Stickstoffadsorption nachverfolgen (Tab. 6, Abb. 29). Durch den Propfungsprozess wird die spezifische BET-Oberfläche deutlich im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien reduziert, was einen deutlichen Hinweis darauf gibt, dass die Metalloxide auf den Wänden der Poren gebildet werden. Die Reduktion liegt dabei für alle Materialien in einem ähnlichen Bereich von ca. 500 bis 680  $\text{m}^2/\text{g}$ , was einen Verlust von ca. 50% der aktiven Oberfläche bedeutet. Für die mit  $\text{ZrO}_2$  modifizierten Produkte ist der Verlust mit 60 bis 80% der spezifischen Oberfläche, d.h. im Maximum 680  $\text{m}^2/\text{g}$ , im Vergleich zu  $\text{TiO}_2$  und  $\text{VO}_x$  besonders hoch. Offenbar kann das entsprechende Metalloccene besonders effektiv auf der Porenoberfläche verankert werden. Bekannt ist, dass die Reaktivität von porösen Siliziumdioxidmaterialien, wie MCM-41, von der Anwesenheit bzw. Verteilung verschiedener Silanolgruppen auf der Oberfläche dominiert wird. Deren chemische Natur, wie deren Azidität oder Verknüpfung untereinander, sind wichtige Einflussfaktoren auf die Verteilung von aktiven Ankerplätzen für die Metalloccene und spielen damit eine entscheidende Rolle für den Anteil an den durch Pyrolyse der verankerten Metalloccene entstehenden Metalloxiden [227]. Auch die gewählten Metalloccendichloride reagieren unter den gewählten Bedingungen unterschiedlich. Diese führt zu einer geringeren Oberflächenbedeckung und -beladung von  $\text{VO}_x$ -MCM-41 mit dem Metalloxid im Vergleich zu  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{ZrO}_2$ . Dieser Effekt wurde bereits beim Aufbringen von ähnlichen Vanadiumoxo-Spezies auf die Oberfläche von MCM-48 Materialien beobachtet und detailliert spektroskopisch untersucht [227].

Vergleicht man den Gehalt der Metalloxide an den  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  Kompositen im Hinblick auf die verschiedenen Ausgangsmaterialien, zeigt sich, dass die Kern-Schale-Fasern deutlich mehr Vorläuferkomplexe einbauen können, als dies bei den beiden röhrenförmigen Materialien der Fall ist (Tab. 6). Dies kann auf der unterschiedlichen Gestalt sowie auf der abweichenden

Tab. 6: Zusammenfassung der spezifischen Oberfläche  $A_{\text{BET}}$ , des Porenvolumens  $V_p$ , dem Porendurchmesser  $d$ , dem Metallgehalt  $M$  und der Lage des  $\langle 100 \rangle$  Reflexes bestimmt mittels Stickstoffadsorption, EDX und SAXS für die mit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_x$  und  $\text{ZrO}_2$  modifizierten MCM-41 Röhren und Fasern.

Edukt	Metall	$A_{\text{BET}}$ /( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ /( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$d$ /nm	$M$ /wt. %	$M$ /at. %	$\langle 100 \rangle$ / $^\circ$
dünnwandige MCM-41 Röhren	-	1201	0,71	3,2	-	-	2,6
	Ti	721	0,31	2,6	12,2	5,6	2,1
	V	634	0,34	2,6	5,8	2,3	>1
	Zr	376	0,25	3,2	21,8	5,7	2,1
dickwandige MCM-41 Röhren	-	1183	0,95	3,9	-	-	2,3
	Ti	629	0,40	3,5	9,5	4,2	2,3
	V	662	0,37	3,5	7,1	3,0	-
	Zr	542	0,38	2,6	29,3	7,9	2,3
MCM-41 Kern-Schale Fasern	-	1131	0,88	3,8	-	-	-
	Ti	627	0,44	3,2	25,8	12,5	-
	V	557	0,37	3,5	15,0	6,8	-
	Zr	561	0,40	2,6	29,3	7,9	-

Oberflächenhydroxylierung beruhen. Es ist bekannt, dass ca.  $8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  Hydroxylgruppen auf einer unporösen oder makroporösen amorphen Siliziumdioxidoberfläche anzutreffen sind [228]. Für MCM-41 Materialien liegt der Gehalt nach der Kalzinierung bei 823 K lediglich bei der Hälfte [228]. In der Konsequenz liegen auf der Oberfläche der Kern-Schale-Materialien mehr Hydroxygruppen bei gleicher spezifischer Oberfläche vor, die mit Metalloctendichlorid zur Reaktion gebracht werden können und nach abschließender Kalzinierung eine höhere Beladung mit den entsprechenden Metalloxiden ermöglichen.

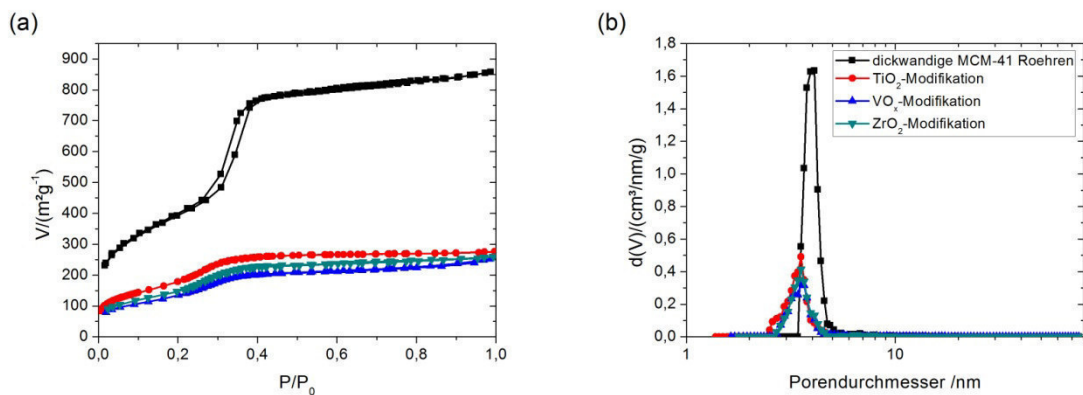


Abb. 29: a) Stickstoffadsorptionsisothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT für die dickwandigen MCM-41 Röhren (schwarz) und dessen Modifikationen mit den Metalloxiden  $\text{TiO}_2$  (rot),  $\text{VO}_x$  (blau) und  $\text{ZrO}_2$  (grün).

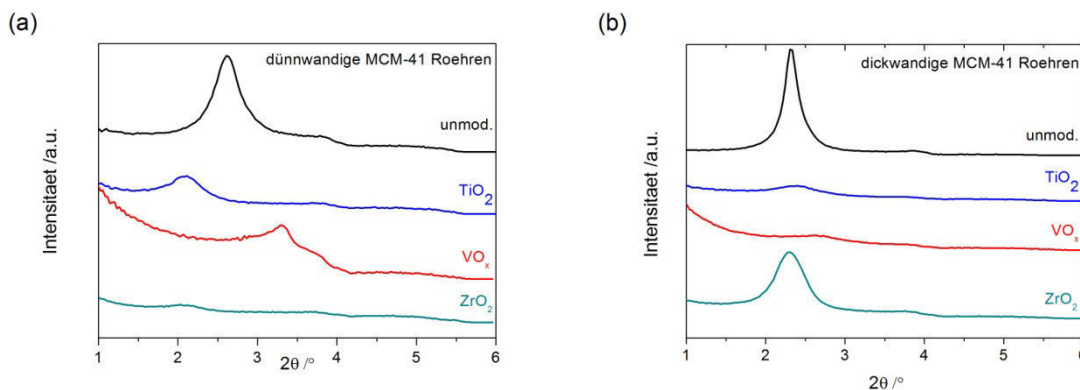


Abb. 30: SAXS-Messungen der MCM-41 Röhren: unmodifiziertes Edukt (schwarz) und dessen Modifikationen mit  $\text{TiO}_2$  (blau),  $\text{VO}_x$  (rot) und  $\text{ZrO}_2$  (grün).

Vergleicht man die auftretenden Reflexe im Kleinwinkelbereich  $2\theta$  von  $1^\circ$  bis  $6^\circ$  der MCM-41 Edukte mit den dazu gehörigen  $\text{MO}_x$ -Materialien, wird deutlich, dass die Charakteristik der hexagonalen Porenstruktur auch nach der Modifikation mit den Metallocenen und der Überführung in die Metalloxidstruktur erhalten bleibt (Abb. 30). Die Intensität des  $\langle 100 \rangle$  Hauptreflexes wird allerdings reduziert, was durch eine geringere Ordnung des Porensystems nach der Prozessierung mit den Organometallkomplexen und der folgenden Oxidbildung bedingt ist. Zusätzlich lässt sich die Verschiebung des  $\langle 100 \rangle$  Reflexes für die Ti- und Zr-Modifikation zu kleineren Reflexionswinkeln beobachten. Ursache ist die Vergrößerung der Elementarzelle im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Dieser Effekt konnte auch bei pulverförmigen MCM-41 [229] und SBA-15 Materialien [230] beobachtet werden, auf welchen Titanocendichlorid verankert und dieses anschließend durch Kalzinierung in Titandioxid umgewandelt wurde. Bei den mit Vanadiumoxid modifizierten dünnwandigen Röhren wird das Porenvolumen um die Hälfte verringert, was scheinbar zu einer Verschiebung des  $\langle 100 \rangle$  Reflexes über den mittels SAXS detektierbaren Bereich von  $1^\circ$  hinaus führt. Es ist lediglich eine Schulter dieses Reflexes im messbaren Bereich erkennbar. Die beiden weiteren Reflexe bei  $2,05^\circ$  und  $3,7^\circ$  können der  $\langle 110 \rangle$  und der  $\langle 200 \rangle$  Ebene des hexagonalen Systems des MCM-41 zugeordnet werden. Auch diese erfahren eine signifikante Verschiebung zu kleineren Winkeln im Vergleich zu ihrem typischen Auftreten bei dem mit Metalloxiden modifizierten MCM-41 ( $\Delta 2\theta^\circ \langle 110 \rangle = 1,65^\circ$  und  $\Delta 2\theta^\circ \langle 200 \rangle = 0,65^\circ$ ). Dies steht im Einklang mit der Aufweitung der Elementarzelle durch die Prozessierung. Ein vergleichbarer Effekt tritt auch bei dem dickwandigen MCM-41 Röhrenmaterial auf (Tab. 6, Abb. 30b). Dort tritt zusätzlich eine deutliche Reflexverbreiterung der modifizierten Materialien auf. Dies ist ein signifikanter Hinweis darauf, dass die Bereiche des hexagonal angeordneten MCM-41 Porensystems durch die Modifikation verkleinert



werden. Dies geschieht beispielsweise, wenn sich die Metallnanopartikel nicht gleichmäßig auf der Porenoberfläche ausbilden.

Über den Kleinwinkelbereich hinaus können keine Reflexe kristalliner Spezies festgestellt werden, d.h. die gebildeten Metalloxide liegen nach der Kalzinierung weder als kristalline Partikel auf der Oberfläche noch innerhalb der MCM-41 Poren vor. Ein Nachweis kristalliner Zonen war damit weder mittels XRD noch mittels einer in-situ transmikroskopischen Untersuchung möglich. Maschmeyer *et al.* [226] konnten anhand der Reaktion von Titanocendichlorid mit MCM-41 zeigen, dass bei diesem Propfungsprozeß die  $\text{Ti}^{4+}$ -Spezies über drei Sauerstoffatome verankert wird. Somit kann sich nach der Kalzinierung nur eine Monolage  $\text{TiO}_2$  auf der Röhren- bzw. Porenoberfläche ausbilden (Schema 15).

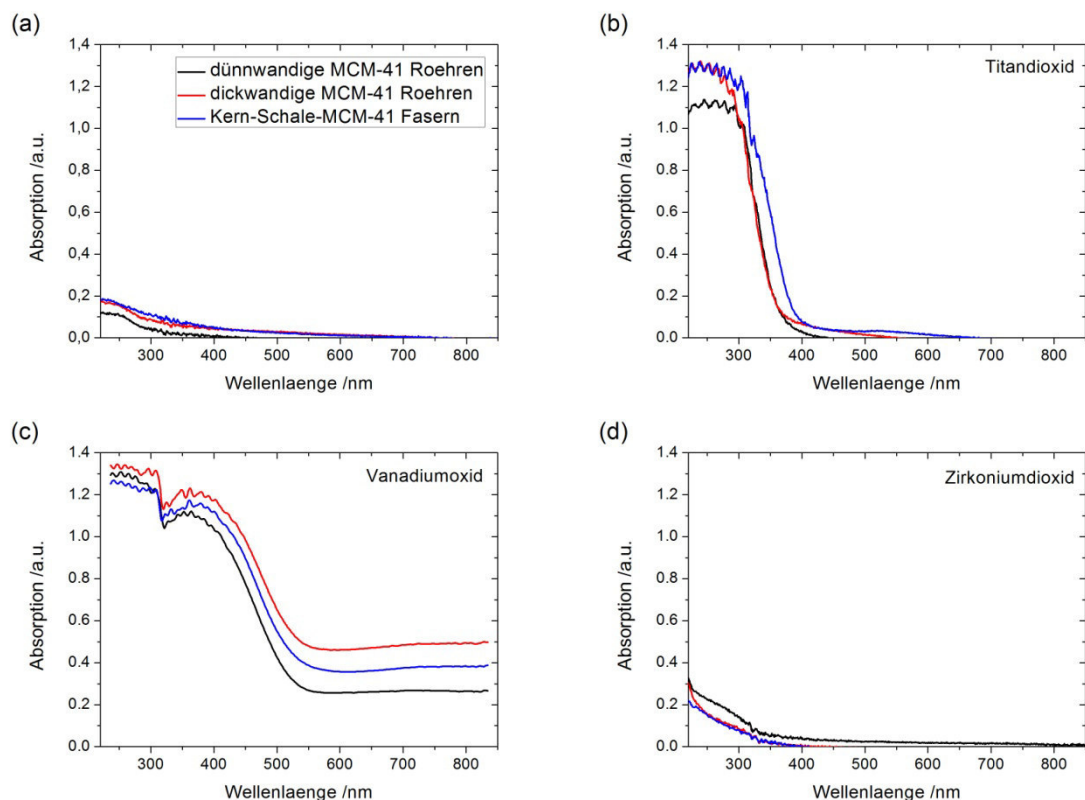


Abb. 31: Diffuse UV/vis-Reflexionsspektren der MCM-41 Röhren bzw. Fasern a) unmodifiziert und modifiziert mit den Oxiden b)  $\text{TiO}_2$  c)  $\text{VO}_x$  und d)  $\text{ZrO}_2$ .

Um die Metalloxide genauer charakterisieren zu können wurden mittels diffuser Reflexion UV/vis-Spektren der einzelnen  $\text{MO}_x$ -MCM-41 Materialien aufgenommen (Abb. 31). Die charakteristische Absorption des  $\text{SiO}_2$  der unmodifizierten Röhren- und Fasern (Abb. 31a) ändert sich deutlich nach dem Propfungsprozess. Abb. 31b zeigt eine starke Absorption im Bereich zwischen 220 und 300 nm für die titanhaltigen Materialien, welche auf die Anwesenheit von isolierten Zentren mit tetraedrischer Titankoordination,  $\text{Ti-O-Ti}$  Dimeren und höher agglomerierten Spezies mit  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen in größeren Nanodomänen, schließen

---

lassen [204]-[206]. Die typische Absorption für die Anatas Phase des Titandioxids bei 385 nm tritt nicht auf, was damit in Einklang steht, dass weder mittels SEM, TEM oder XRD,  $\text{TiO}_2$  in kristalliner Form nachgewiesen werden konnte. Die Spektren der  $\text{VO}_x$ -Röhren und Fasern zeigen zwei separierte Absorptionen bei 330 nm und 450 nm (Abb. 31c). Diese korrespondieren mit den geringenergetischen *charge-transfer*-Prozessen in pseudotetraedrische und oktaedrische Vanadiumatome [210]-[212]. Die gelb-orange Farbe des Materials spricht in diesem Zusammenhang für das Vorhandensein von  $\text{V}^{5+}$ . Die  $\text{ZrO}_2$ -MCM-41 Modifikationen zeigen eine Absorption bei 220 nm (Abb. 31) die charakteristisch für tetraedrisch koordinierte Zr(IV)-Atome ist [207]. Zusätzlich tritt eine schwache Absorption bei 360 nm auf, welche auf isolierte Zr(IV)-Spezies mit sechs- oder siebenfacher Koordination des Zirkoniums zurückzuführen ist [208][209]. Nach dem Modell von Maschmeyer [226] lassen sich diese durch eine oxidische Monolage mit einer unterschiedlichen Anzahl an koordinierten Wassermolekülen erklären (Schema 15).

Somit konnte nachgewiesen werden, dass es möglich ist, mit Hilfe verschiedener Metallocendichloride eine Monolage Metalloxid auf die Porenoberfläche der MCM-41 Röhren bzw. Kern-Schale-Fasern unter Erhalt der spezifischen Morphologien und des mesoporösen Porensystems aufzubringen.

---

#### 4.2.5 Funktionalisierung der MCM-41 Oberfläche mittels Silanisierung

---

Es stehen prinzipiell zwei Verfahren zur Verfügung um die Siliziumdioxidoberfläche mit verschiedenen organischen Gruppen unter Einsatz von Silanen zu versehen: das Propfen in kalzinierten MCM-41 Poren (engl. *post-synthesis*) und das Verfahren der Co-Kondensation während der pseudomorphen Transformation. Beide Verfahren bergen verschiedene Vor- und Nachteile, sowie die Herausforderung während der Modifikation bzw. bei der Aufarbeitung die Morphologie zu erhalten. Nachdem die Vorversuche der Silanlysierung mittels Verankerung deutliche Probleme hinsichtlich der gleichmäßigen Verteilung der funktionellen Gruppen, der Reproduzierbarkeit und der Erhaltung der Morphologie aufzeigten, soll sich daher im Folgenden auf das Verfahren Co-Kondensation konzentriert werden.

Die mit Mercapto- und Amingruppen modifizierten MCM-41 Röhren können nach der pseudomorphen Transformation nicht kalziniert werden, um das eingesetzte Tensid aus dem mesoporösen Material zu entfernen, da dies auch die Entfernung der für die Funktionalisierung vorgesehen organischen Gruppen zur Folge hätte. Es wurde daher versucht das Tensid durch Extraktion möglichst schonend zu entfernen. Nach dem Waschen mit Wasser und Ethanol ist noch ein Teil des Tensides in den Poren des MCM-41 Materials

Tab. 7: Übersicht über die spezifische Oberfläche  $A_{\text{BET}}$ , das Porenvolumen  $V_p$ , den Porendurchmesser  $d_p$ , den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt mittels Stickstoffadsorption und CHN-Elementaranalyse der verschiedenen Aufreinigungsschritte des MCM-41 Testmaterials.

	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	$d_p / \text{nm}$	$V_p / \text{cm}^3/\text{g}$	$\text{C} / \text{wt.}\%$	$\text{H} / \text{wt.}\%$	$\text{N} / \text{wt.}\%$
gewaschen	-	-	-	29,1	6,2	1,7
1. Extraktion	1106	3,8	0,80	8,2	2,7	0,2
2. Extraktion	1137	3,8	0,90	4,2	2,1	0
3. Extraktion	1072	3,8	0,50	4,3	1,8	0
Kalzinierung	1116	3,7	0,71	>0,1	0,2	0

vorhanden, wie ein Vergleich der IR-Spektren mit dem Substanzspektrum von CTAB zeigt (Abb. 32a,b). Bei 2920 bzw. 2852  $\text{cm}^{-1}$  sind die charakteristischen Banden der  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen und bei 1470  $\text{cm}^{-1}$  die der entsprechenden Deformationsschwingungen deutlich erkennbar (in Abb. 32 mit \* markiert). Bereits nach der ersten Extraktion mit einer Salzsäure sauren ethanolischen Lösung sind diese nicht mehr nachweisbar und es bleibt kein Unterschied zum kalzinierten MCM-41 Material erkennbar. Die textuelle Analyse mittels Stickstoffadsorption zeigt aber, dass durch eine weitere Extraktion das Porenvolumen noch weiter gesteigert werden kann (Abb. 32; Tab. 7). Gleichsam sinkt der Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff. Ein dritter Extraktionsschritt ergibt keine weitere Veränderung, da Stickstoff, als Indikator für die Anwesenheit noch vorhandenen CTAB, nicht mehr nachweisbar ist. Desweiteren verändert sich die Textur des Materials durch eine dritte Extraktion aber bereits deutlich. Der verbleibende Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff nach der Aufreinigung ist auf Reste von adsorbiertem Ethanol und Wasser zurückzuführen, die bei einer Trocknung von nur 80°C nicht entfernt werden.

Es lässt sich somit feststellen, dass zwei Extraktionsschritte ausreichend sind, um das Tensid in hinreichenden Maß aus den Poren zu entfernen, ohne das mesoporöse System oder die Röhrenstruktur zu zerstören. Die Röhren nach der Extraktion weisen im Vergleich zu kalzinierten direkt nach dem Waschen ein höheres Porenvolumen und –durchmesser auf. Dies liegt in der Schrumpfung des Materials durch die Kondensation der Silanolgruppen begründet. Gleichzeitig werden adsorbiertes Wasser und Ethanol entfernt, lediglich ein geringer Rest an Kohlenstoffverunreinigung, entstanden bei der Entfernung des Polystyrols, verbleiben im Material (siehe Kap. 4.1.3).

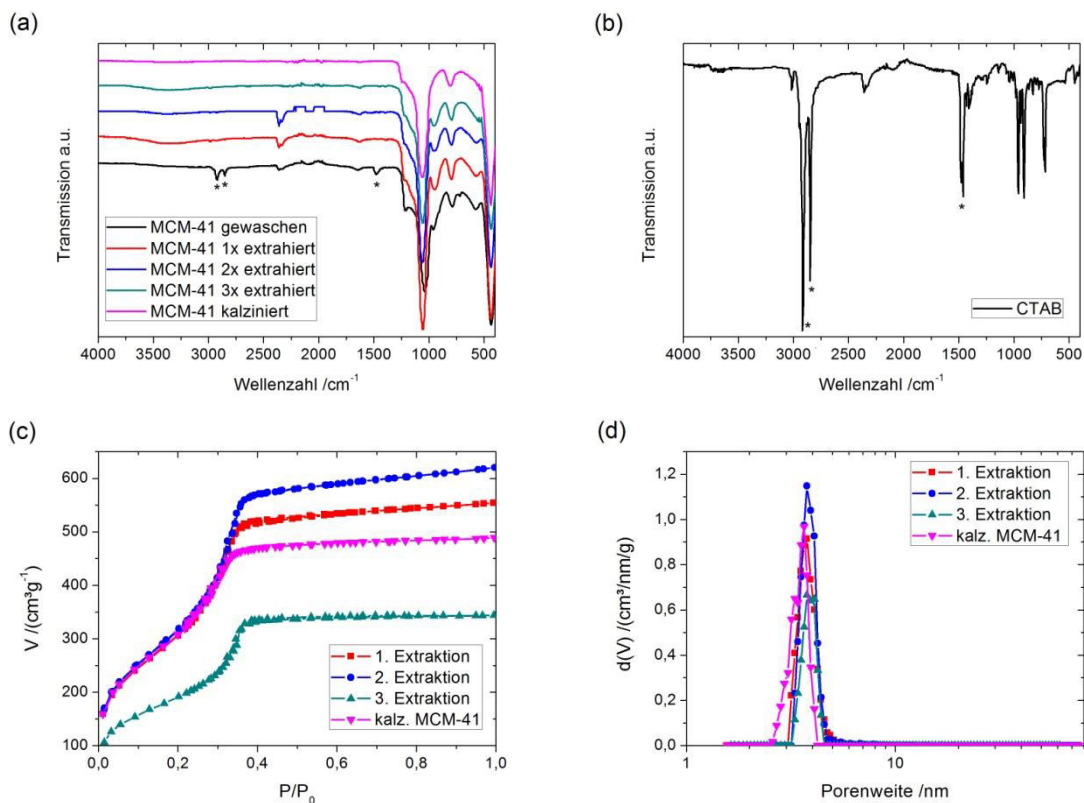


Abb. 32: a) IR-Spektren der Extraktionsprodukte im Vergleich zu b) dem Spektrum des reinen Tensids CTAB (die Sterne \* markieren die charakteristischen Banden), c) Isothermen und d) Porenweitenverteilung des MCM-41 Testmaterials nach drei Extraktionsstufen.

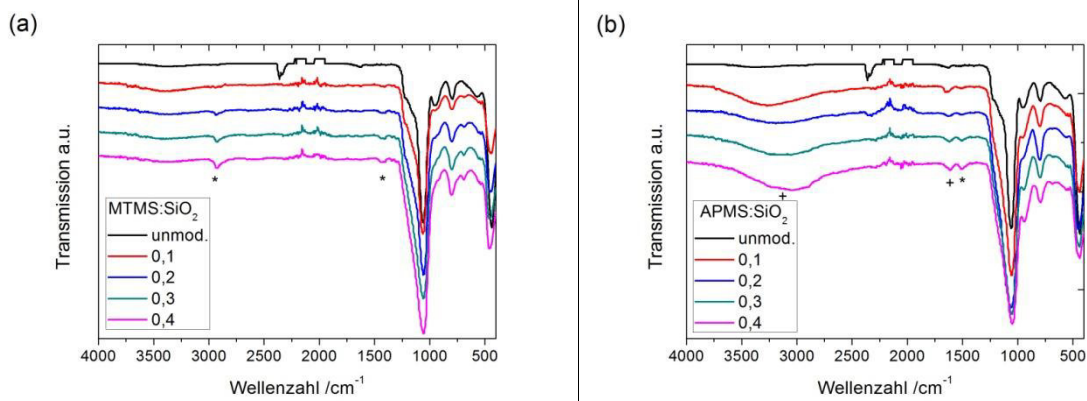


Abb. 33 IR-Spektren der a) MTMS- und b) der APMS- Produkte im Vergleich zu den unmodifizierten, doppelten extrahierten MCM-41 Röhren. Mit \* sind die  $\text{CH}_2$ - und mit + die  $\text{NH}_2$ -Banden markiert.

Im Falle der Modifikation durch Co-Kondensation wurden 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MTMS) und 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APMS) für die Funktionalisierung von SH- und  $\text{NH}_2$ -Gruppen in verschiedenen Verhältnissen getestet und zunächst der erfolgreiche Einbau der  $(\text{OCH}_3)_3\text{SH}$  und  $(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_2$ -Struktureinheiten mittels IR-Spektroskopie überprüft (Abb. 33). In den SH-modifizierten Materialien treten bei  $2924\text{ cm}^{-1}$  und  $1423\text{ cm}^{-1}$  Banden auf, die sich den  $\text{CH}_2$ -Gruppen zu ordnen lassen, während bei den  $\text{NH}_2$ -Produkten eine breite Bande

bei ca.  $3100\text{ cm}^{-1}$  und eine weitere bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist, die für Amine typisch sind. Das Auftreten charakteristischer Banden lässt auf die Anwesenheit der Funktionalitäten im MCM-41 Gitter schließen.

Tab. 8: Übersicht über die spezifischen Oberfläche  $A_{\text{BET}}$ , das Porenvolumens  $V_p$ , den Porendurchmesser  $d_p$ , den atomaren Schwefelgehalt und das Si/S-Verhältnis bestimmt mittels Stickstoffadsorption und EDX für die mit MTMS und APMS modifizierten MCM-41 Röhren.

Silan	Silan:SiO <sub>2</sub>	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2/\text{g}$	$d_p/\text{nm}$	$V_p/\text{cm}^3/\text{g}$	S at. %	Si/S
-	-	1137	3,8	0,90	-	-
MTMS	0,1	520	4,9	0,47	7,2	5
MTMS	0,2	697	3,5	0,44	7,6	5
MTMS	0,3	357	3,5	0,26	7,6	5
MTMS	0,4	420	2,9	0,29	9,3	4
APMS	0,1	444	3,5	0,27	-	-
APMS	0,2	112	4,2	0,09	-	-
APMS	0,3	117	4,5	0,14	-	-
APMS	0,4	144	4,9	0,15	-	-

Die Analyse mittels Stickstoffadsorption zeigen (Tab. 8, Abb. 34), dass beide Silane die textuellen Eigenschaften des MCM-41 Materials erheblich beeinflussen, was sich in einer deutlichen Reduktion der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens widerspiegelt. Dies ist auf den Einbau der Silane in das SiO<sub>2</sub>-Netzwerk zurück zu führen. Zusätzlich werden diese aber auch in die Mizellen der Tensidmoleküle eingelagert und weiten diese auf. In Folge dessen treten bei geringen Silankonzentrationen größere Poren auf, wie das bei einem molaren Silan:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,1 der Fall ist, und die Porenweitenverteilung vergrößert sich deutlich im Vergleich zum unmodifizierten Material. Dabei ist anhand des Schwefelgehalts zu beobachten, dass es trotz Erhöhung der eingesetzten MTMS-Menge nicht zu einem verstärkten Silaneinbau in das SiO<sub>2</sub> Netzwerk kommt. Eine Erhöhung der Konzentration über ein Silan:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,1 scheint demnach nicht sinnvoll, da dies durch verstärkte Einlagerung nur die Ausbildung der hexagonalen Mizellenstruktur stört. Dabei sind Effekte für die NH<sub>2</sub>-Materialien deutlicher ausgeprägt als es für die Modifikation mit Mercaptogruppen der Fall ist. Dies liegt in der Möglichkeit der Aminfunktion begründet neben der Einlagerung in die Mizellen bzw. in das Siliziumdioxidgerüst weitere Kondensationsreaktionen durchzuführen und damit die Ausbildung der hexagonalen Porenstruktur zu stören.

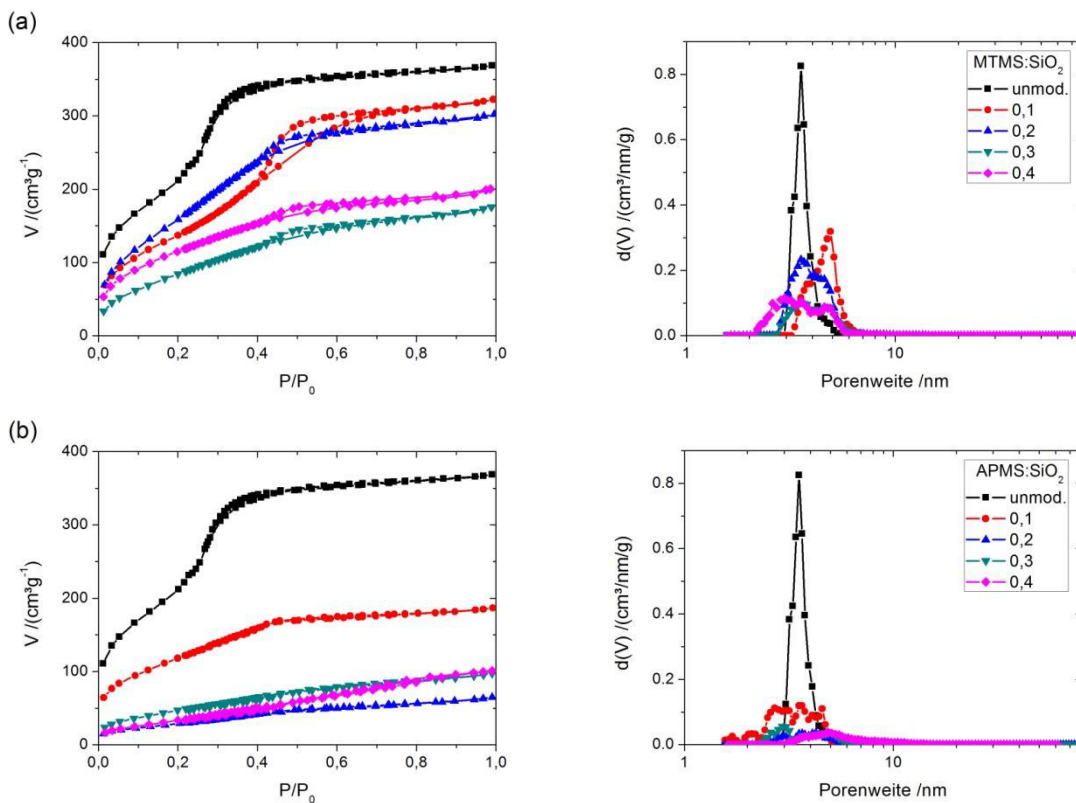


Abb. 34: Isothermen und Porenweitenverteilung a) der MTMS- und b) APMS-modifizierten MCM-41 Materialien.

Als Konsequenz dieses reaktiven Verhaltens wird die Röhrenmorphologie auch schon bei niedrigen APMS:SiO<sub>2</sub>-Verhältnissen zerstört und es liegen nach Abschluss der Transformation partikuläre Strukturen vor. Im Unterschied dazu bleibt die Morphologie nach der Modifikation mit Mercaptogruppen bis zu einem molaren Verhältnis von MTMS:SiO<sub>2</sub> von 0,2 erhalten (Abb. 35). Allerdings tritt auch in diesem Fall eine morphologische Veränderung auf. Die partikuläre Oberflächenstruktur ist verschwunden und ein Teil der Röhren ist miteinander „verwachsen“ bzw. aggregiert (besonders gut erkennbar in Abb. 35b). Dies gibt einen deutlichen Hinweis darauf, dass die Silane die Bildungskinetik der Auflösung und Neubildung des Siliziumdioxidnetzwerkes beeinflussen. Ab einem Verhältnis von 0,3 tritt eine partielle Zerstörung der Röhren auf (Abb. 35f). Diese kann auf der erkennbaren Abnahme der Wandstärke (vgl. Abb. 35b zu d) beruhen, wonach diese leichter beim nachfolgenden Extraktionsprozess zerstört werden können.

Dennoch ist es möglich unter Strukturerhalt spezifische funktionelle Gruppen über die Co-Kondensation von Silanen während der pseudomorphen Transformation in die Mesoporen einzubringen, wie am Beispiel von MTMS gezeigt werden konnte. Dabei kann eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche von 500 m<sup>2</sup>/g und das Porensystem erhalten



werden und gleichzeitig das eingesetzte Tensid vollständig durch zwei Extraktionsstufen entfernt werden.

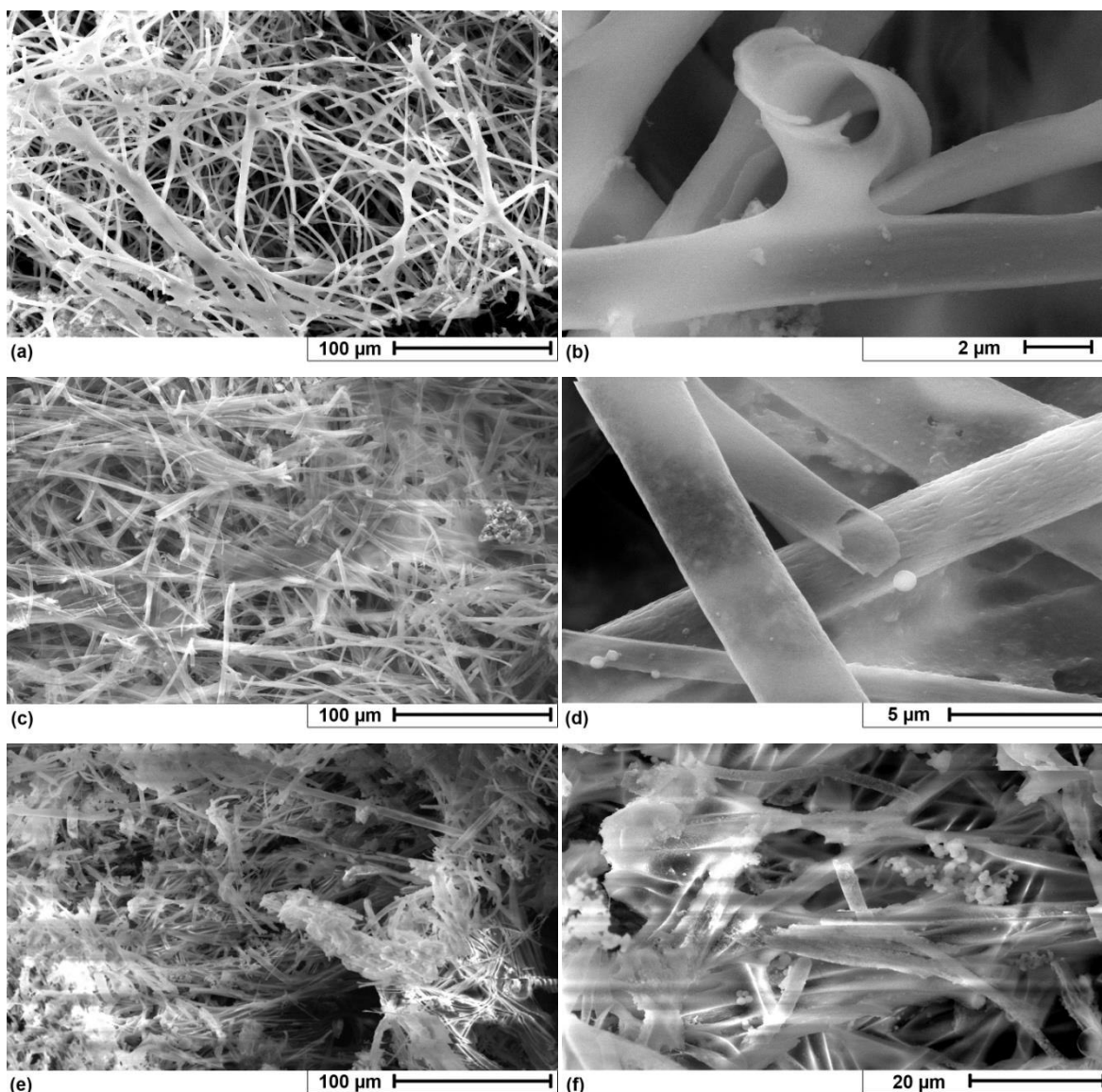


Abb. 35 SEM-Aufnahmen der Transformationsprodukte aus den Ansätzen MTMS:SiO<sub>2</sub> a,b) 0,1 c,d) 0,2 und e,f) 0,3, die den Einfluss der Co-Kondensation in Abhängigkeit von des Silangehaltes auf die Röhrenstruktur deutlich zeigen.

#### 4.2.6 Porenaufweitung der dünnwandigen Röhren mit MCM-41 Struktur

Da die durch die Transformation der SiO<sub>2</sub> Röhren in MCM-41 Material gebildeten Mesoporen mit 3,2 nm für bestimmte Anwendungen, wie zum Beispiel als stationäre Phase in der Flüssigkeitschromatografie für die Proteinauftrennung [231], zu klein sind, wurde versucht durch den Einsatz von Additiven während der Transformation den Porendurchmesser weiter gezielt zu vergrößern. Dabei sollte die Gestalt der dünnwandigen MCM-41 erhalten und

deren Aggregation vermieden werden. Zu diesem Zweck wurde als Additiv 1,3,5-Trimethylbenzol (TMB, Mesitylen) gewählt, da in verschiedenen Studien gezeigt werden konnte, dass sich durch dessen Zugabe große Porendurchmesser von 6 bis 10 nm und Porenvolumen bis zu 1,95 cm<sup>3</sup>/g erzielen lassen [231][232].

Um den Einfluss von TMB auf das Porensystem zu untersuchen, wurden verschiedene Volumina in der 24 stündigen Transformationssynthese anhand der dünnwandigen MCM-41 Röhren getestet. Die Auswertung der Stickstoffadsorptionsmessungen zeigt (Tab. 9, Abb. 36), dass sich zunächst (0,04 < TMB:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis < 0,07) kein signifikante Vergrößerung des Porendurchmessers bzw. des -volumens beobachten lässt. Die Gestalt der Isothermen und die Porenweitenverteilung nach DFT zeigen keinen Unterschied zum transformierten Material ohne Additivzusatz. Zunächst wird Mesitylen offensichtlich nur im Bereich der quartären Ammoniumkopfgruppen der Tensidmolekülen über Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen eingelagert, was keine Vergrößerung der Mizellen zur Folge hat [231][233].

Tab. 9: Übersicht über die spezifischen Oberfläche  $A_{\text{BET}}$ , das Porenvolumen  $V_p$ , den Porendurchmesser  $d_p$  der dünnwandigen MCM-41 Röhren bestimmt mittels Stickstoffadsorption in Abhängigkeit vom molaren TMB:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis bei der pseudomorphen Transformation nach 24 h.

TMB:SiO <sub>2</sub>	$A_{\text{BET}}$ /m <sup>2</sup> /g	$d_p$ /nm	$V_p$ /cm <sup>3</sup> /g
-	985	2,9	0,55
0,04	1409	2,6	0,61
0,07	1361	2,6	0,61
0,10	1127	3,2	0,59
0,15	961	3,5	0,60
0,20	1138	3,5	0,60
0,25	995	3,5	0,55
0,30	799	2,6	0,40
0,40	588	5,1	0,38
0,50	401	5,1	0,33
1,40	114	-	0,07

Erst wenn die Zugabe an TMB auf ein molares Verhältnis TMB:SiO<sub>2</sub> von 0,1 bis 0,2 erhöht wird, ist ein Anstieg im Porendurchmesser der dünnwandigen MCM-41 Röhren erkennbar. In der Auftragung (Abb. 36) wird deutlich, dass sich die Porenverteilung deutlich verbreitert und die Zahl kleiner Poren mit steigender Zugabe an TMB zugunsten größerer Poren sinkt. TMB ist nun offensichtlich auch im Kern der Mizellen zu finden, was deren Größe deutlich erhöht und damit auch den Porendurchmesser nach Kalzinierung. Das Porenvolumen bleibt im Vergleich nahezu unverändert. Ähnlich verhält es sich die Form der Isotherme. Es ist davon auszugehen, dass nun ein mesoporöses System mit teilweise vergrößerten Poren vorliegt.



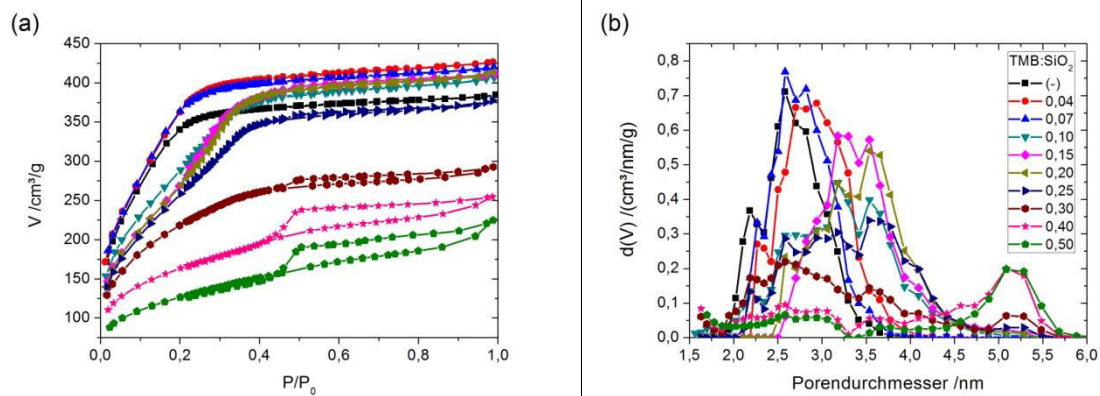


Abb. 36: a) Isothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT der Transformationsprodukte unter Einsatz verschiedener TMB:SiO<sub>2</sub>-Verhältnisse im Vergleich zum den unmodifizierten dünnwandigen MCM-41 Röhren nach 24 h Synthesedauer.

Bei einer weiteren TMB-Zugabe über ein molares Verhältnis TMB:SiO<sub>2</sub> von 0,25 hinaus erfährt das mesoporöse System eine deutliche Veränderung: es bilden sich große Poren mit einem Durchmesser von 5,1 nm. Gleichsam sinken die Porenvolumen und die spezifische Oberfläche. Die veränderte Gestalt der Isothermen macht darüber hinaus deutlich, dass kein hexagonal angeordnete MCM-41 Struktur mehr vorliegt. Diese Beobachtung ist charakteristisch für großporige MCM-41 Materialien [233]. Bei einem maximal erreichbaren Porendurchmesser von 5,1 nm bleiben die BET-Oberfläche mit 590 m<sup>2</sup>/g und das Porenvolumen von 0,38 cm<sup>3</sup>/g deutlich hinter den Erwartungen zurück. Die mikroskopische Analyse der Fasern zeigt zudem (Abb. 37), dass die Fasergestalt zwar erhalten bleibt, aber die Wandstärke erhöht und die Oberfläche stark aufgeraut ist. TMB steigert offensichtlich den hydrophoben Charakter der Transformationslösung. Damit reduziert es die Abstoßung der sich intermediär bildenden Siliziumdioxidpartikel zu den Röhren und diese können auf der Röhrenoberfläche aufwachsen. Mesitylen fungiert somit als eine Art Aggregationsvermittler zwischen den Siliziumpartikeln und Röhren [231].

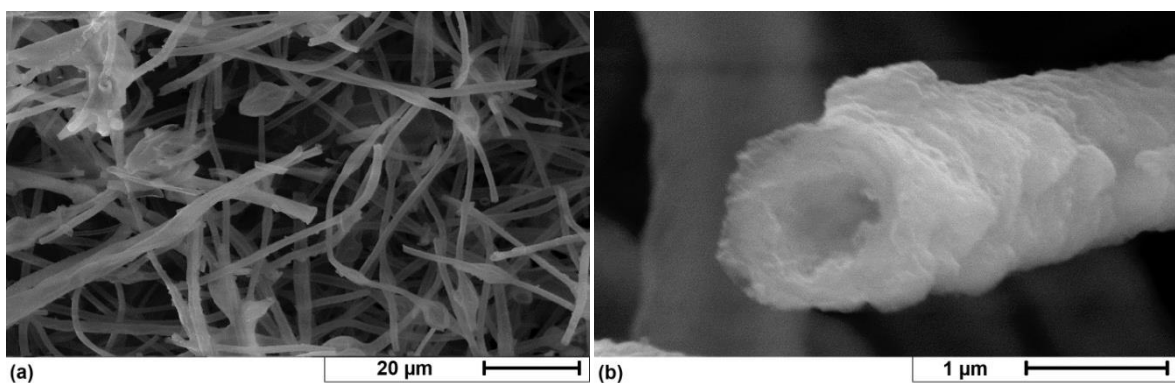


Abb. 37: SEM-Aufnahmen der transformierten Siliziumdioxidröhren aus dem Ansatz mit einem Verhältnis von TMB:SiO<sub>2</sub> von 0,2.

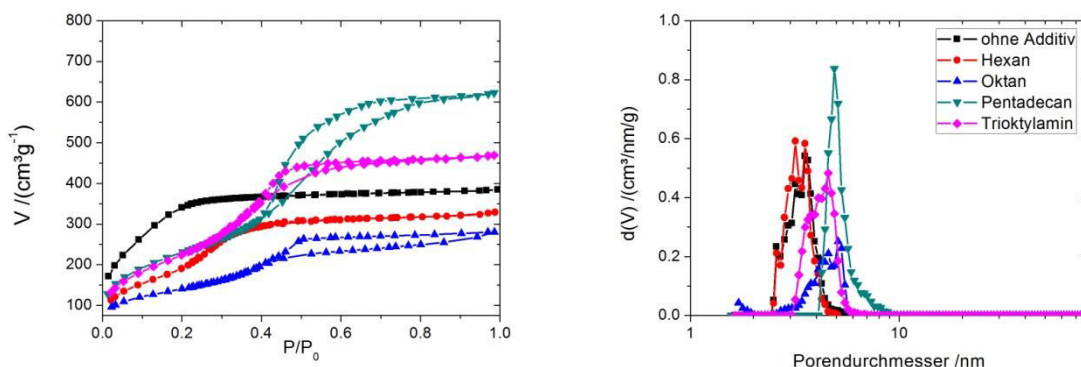


Abb. 38: a) Isothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT der Transformationsprodukte unter Einsatz verschiedener Additive bei einem TMB:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,25 im Vergleich zu den unmodifizierten dünnwandigen MCM-41 Röhren nach 24 h Synthesedauer.

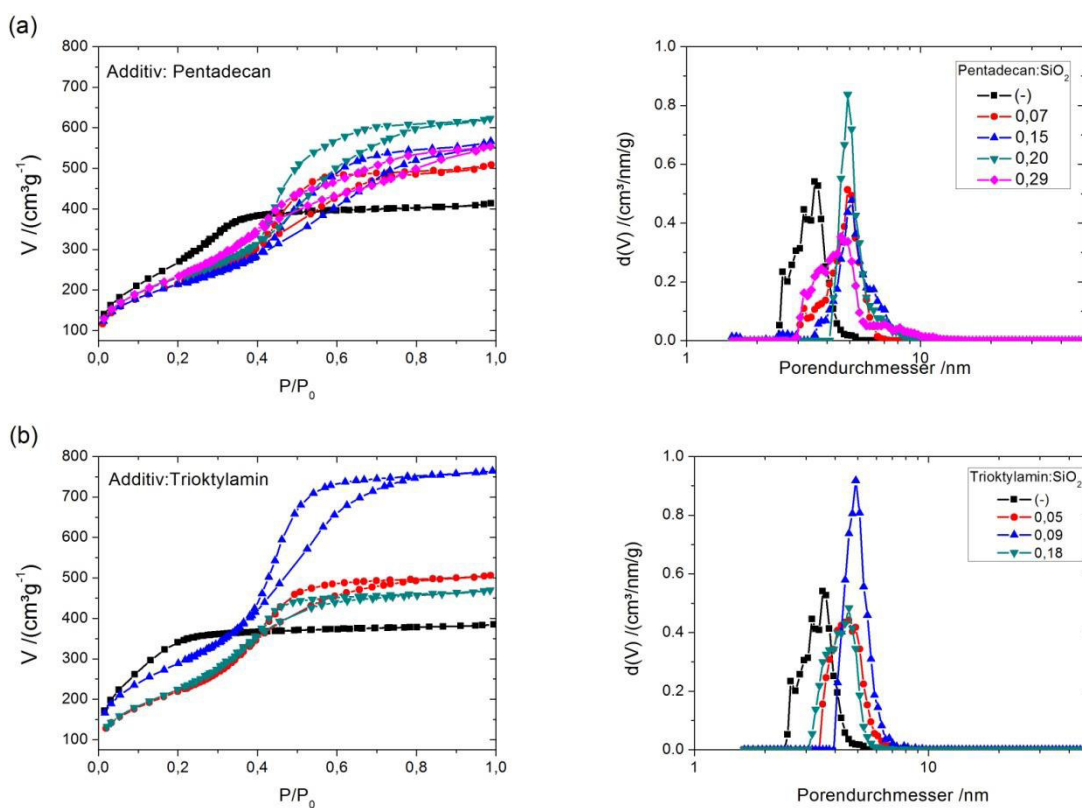


Abb. 39: Isothermen und Porenweitenverteilung nach DFT der Transformationsprodukte unter Einsatz des Additives a) Pentadecan und b) Trioktylamin bei einem TMB:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,25 im Vergleich zu den unmodifizierten dünnwandigen MCM-41 Röhren nach 24 h Synthesedauer.

Um die bereits erhaltenen Ergebnisse weiter zu optimieren, wurden auch Alkane mit verschiedener Kettenlänge und Trioktylamin als Zusatz zum Mesitylen in der eingesetzten Transformationslösung getestet (Abb. 38). Es ist bekannt, dass durch diese die eingesetzte Menge TMB und damit auch die Aggregation verringert werden kann [231]. Durch den Zusatz der Alkane und des Amins und Mesitylen im Verhältnis zu Siliziumdioxid von 0,2

zeigt sich eine steigende Porenweite mit steigender Kettenlänge. Das kurzkettige Hexan hat nur einen geringen Einfluss auf die Porenweitenverteilung, reduziert dabei deutlich die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen. Bei der Kettenverlängerung zu Oktan wird dieser Effekt noch verstärkt und eine Aufweitung der Poren ist beobachtbar. Das Optimum der Porengröße ist bei einem Zusatz von Pentadecan erreicht, mit diesem können vergleichsweise enge Porenweitenverteilungen, hohe spezifische Oberflächen und Porenvolumen erreicht werden.

Tab. 10: Übersicht über die spezifischen Oberfläche  $A_{\text{BET}}$ , das Porenvolumens  $V_P$ , den Porendurchmesser  $d_P$  bestimmt mittels Stickstoffadsorption in Abhängigkeit von den verschiedenen Additiven in verschiedenen Additiv:SiO<sub>2</sub>-Verhältnissen bei einem molaren TMB:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,25 während der pseudomorphen Transformation.

Additiv	Additiv/SiO <sub>2</sub>	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2/\text{g}$	$d_P/\text{nm}$	$V_P/\text{cm}^3/\text{g}$
-	-	1138	3,5	0,60
Hexan	0,15	716	3,5	0,48
Oktan	0,24	620	5,2	0,40
Pentadecan	0,07	791	4,9	0,74
	0,15	736	5,1	0,84
	0,20	818	4,9	0,93
	0,29	922	4,6	0,82
Trioktylamin	0,05	858	4,6	0,75
	0,09	1080	4,9	1,13
	0,18	906	4,6	0,69

Bei der Variation der Konzentration von Pentadecan in der Transformationslösung zeigt sich aber (Abb. 39a,b; Tab. 10), dass weder durch eine Absenkung noch durch eine Erhöhung der Konzentration eine Erhöhung des Porendurchmessers von 4,9 nm hinaus erreicht werden kann. Dieser Effekt war bereits ohne den Alkanzusatz beobachtet worden. Der Verzicht auf Mesitylen zugunsten Pentadecans als Additiv ist nicht möglich, da diese keine hexagonale Porengeometrie erzeugen. Diese favorisieren kugelförmige Mizellen und es bilden sich somit sphärische Poren aus [234].

Eine Alternative zu Alkanen stellen Trialkylamine dar. Mit diesen lassen sich in Abhängigkeit von der Kettenlänge deutlich größere Poren mit einem Durchmesser bis 11 nm und einer engen Weitenverteilung bei der Direktsynthese von MCM-41 erreichen [235]. Ihr großer Einfluss auf die Porenbildung wird im Vergleich zu den verschiedenen Alkanen deutlich. Durch ihre abweichende Struktur kann bereits mit einer geringeren Konzentration ein erhöhter Porendurchmesser vergleichbar zu Pentadecan erzeugt werden (Abb. 39c,d; Tab. 10), allerdings in Verbindung mit einer deutlich engeren Porenweitenverteilung und einem Porenvolumen von über einem 1 cm<sup>3</sup>/g. Daher ist dieses dem Alkan vorzuziehen. In ihrem

Einfluss auf die Fasermorphologie kann kein Unterschied zwischen den Alkanen und Trioctylamin festgestellt werden, da dieser hauptsächlich von der TMB-Konzentration beeinflusst wird. Die Reduktion des notwendigen Volumens bewirkt, dass die Aufwachsung intermediärer Siliziumdioxidpartikel reduziert wird (Abb. 40). Es entstehen Röhren mit einer gleichmäßigen Oberflächenstruktur, deren Wanddicke vergleichbar ist mit den dickwandigen Röhren aus der Transformation mit einer zweiten Siliziumdioxidquelle (siehe Kap. 4.2.2, Abb. 22b).

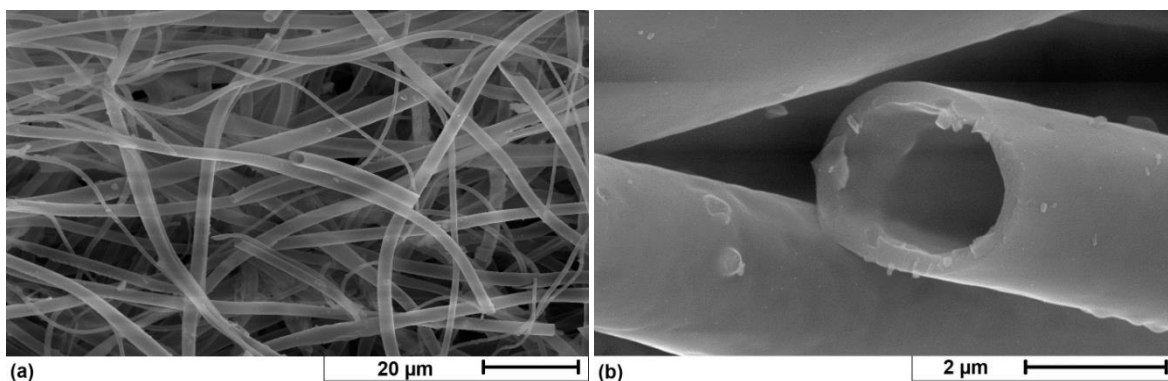


Abb. 40: SEM-Aufnahmen der transformierten Siliziumdioxidröhren aus dem Ansatz mit dem Additiv Trioctylamin in einem molaren Verhältnis zu den Siliziumdioxidröhren von 0,09 und einem molaren Verhältnis von TMB:SiO<sub>2</sub> von 0,2.

Durch die Zugabe von Trioctylamin und Mesitylen als Additive während der pseudomorphen Transformation der dünnwandigen MCM-41 Röhren entstehen Mesoporensysteme mit einem Porendurchmesser von 4,9 nm und einem sehr hohen Porenvolumen von über 1 cm<sup>3</sup>/g. Bei der Umwandlung bleibt die Röhrenstruktur erhalten, die Röhrenwände werden dicker und die Reaktionszeit kann auf 24 Stunden verkürzt werden.

---

### 4.3 Templatgestützte Synthese von Titandioxid Fasern und Röhren

---

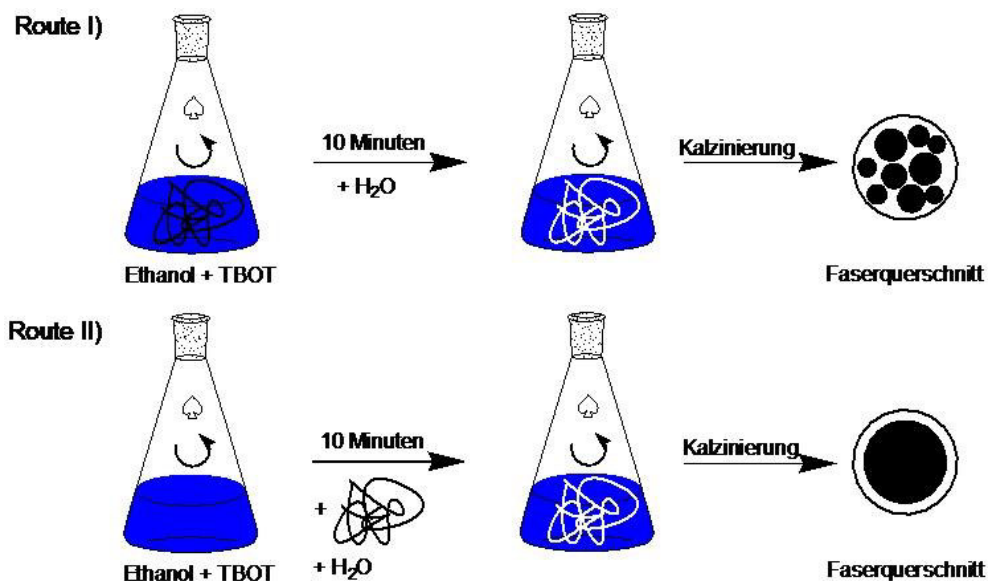
Als Erweiterung der für die Siliziumdioxid-Röhren verwendeten Sol-Gel-Route (Kap. 4.1) sollte auch eine Templat gestützte Synthese für Titandioxid Röhren entwickelt werden. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass neben den Röhren auch makroporöse Fasern aus Titandioxid gewonnen werden können. Durch die Wahl der Kalzinierungstemperatur können verschiedene Mischphasen der Anatas und Rutil Modifikation des  $\text{TiO}_2$  erzeugt werden ohne die spezielle Morphologie der Fasern und Röhren zu zerstören.

---

#### 4.3.1 Synthese von Titandioxid Faser- und Röhrenstrukturen

---

Für die Synthese der strukturierten Titandioxidmaterialien wurde als molekularer Titanvorläufer das kommerziell erhältliche Tetrabutylorthotitanat (TBOT) ausgewählt. Im Vergleich zu Titan(IV)chlorid als möglicher Vorläufer reagiert es bei Raumtemperatur nur langsam mit Wasser und die bei der Hydrolyse frei werdenden Alkohole können sowohl durch Waschen als auch bei der Kalzinierung vollständig entfernt werden.



Schema 16: Darstellung für die Synthese der verschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Morphologie in Form von I) makroporösen Fasern und II) Röhren durch Variation der Eduktzugabe.

Im Schema 16 ist der Unterschied im Syntheseverlauf für die Erzeugung der beiden verschiedenen Morphologien dargestellt. Bei der Route I) werden nach der Kalzinierung des  $\text{TiO}_2$ -Polystyrol-Komposites makroporöse Titandioxidfasern erzeugt. Der Titanvorläufer wird unter Anwesenheit der Polystyrolfasern gerührt, bevor durch Zugabe von Wasser die Hydrolyse gestartet wird, um sicher zu stellen, dass eine ausreichende Benetzung des



Faserinneren möglich ist. Im Vergleich zur Synthese der Siliziumdioxidröhren entstehen bei der Hydrolyse des Titanvorläufers keine sphärischen Partikel mit einheitlicher Größe und die Titanspezies weist einen deutlich hydrophoberen Charakter aufgrund der längeren Alkylketten auf. Beides führt dazu, dass bei der Hydrolyse auch der poröse Kern der als Templat dienenden Polystyrolfasern durch den Vorläufer benetzt und somit ebenfalls abgeformt werden kann. Infolge dessen weisen die Titandioxidfasern nach der Kalzinierung vergleichbare Makroporen wie Polystyrolfasern auf (Abb. 41a,b).

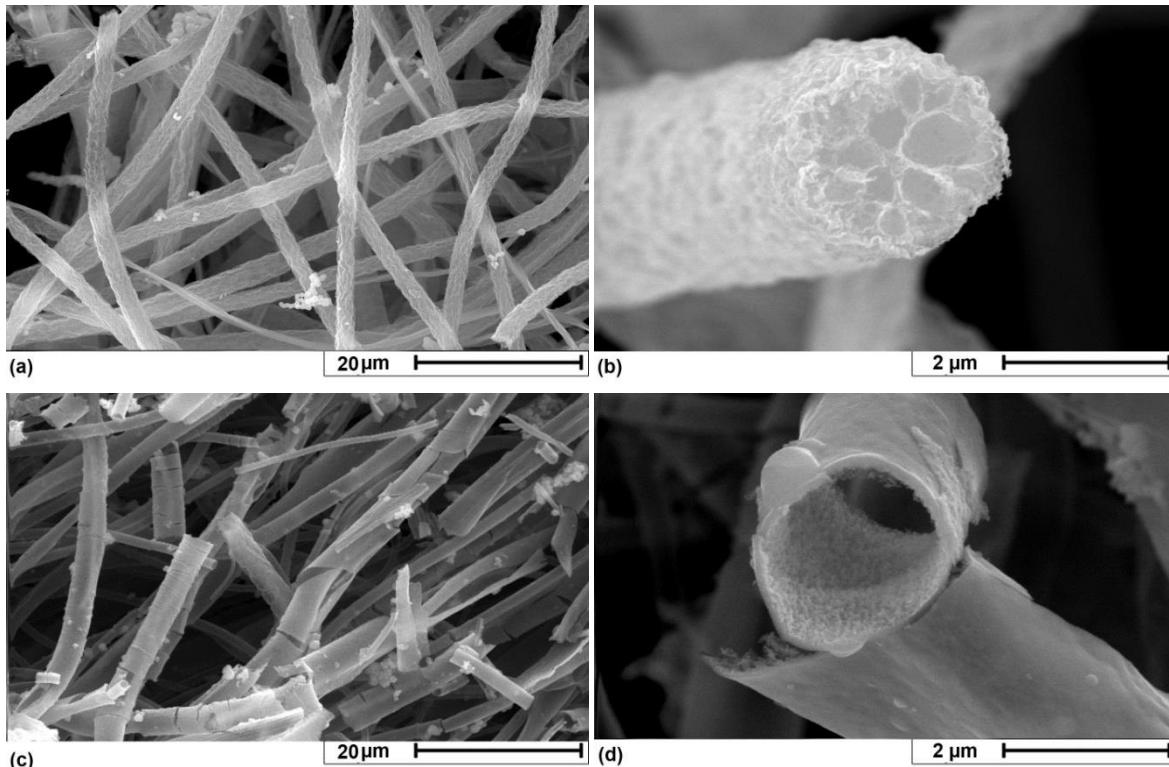


Abb. 41: SEM-Aufnahmen a,b) der makroporösen  $\text{TiO}_2$ -Fasern und c,d) der  $\text{TiO}_2$ -Röhren jeweils als Übersichtsaufnahme und als Querschnitt durch einzelne Faser bzw. Röhre.

Für die Synthese der  $\text{TiO}_2$  Röhren nach Route II) wird die Reihenfolge der Edukte variiert und die Hydrolyse direkt nach der Zugabe der Polymerfasern gestartet. Durch die geänderte Vorgehensweise kann der Faserkern nicht durch Tetrabutylorthotitanat gefüllt werden und lediglich die äußere Polymeroberfläche wird benetzt. Die mikroskopische Analyse zeigt deutlich den Unterschied der resultierenden Morphologien (Abb. 41). Auffällig sind die aufgerauten inneren Wände der Titandioxidröhren. Der Vergleich mit den Polystyrolfasern zeigt (siehe Kap. 3.1.2), dass es sich bei diesen um die Abformung der Oberflächenporen der Polymerfasern handelt. Der Unterschied der Porosität beider Morphologien spiegelt sich auch in der unterschiedlichen spezifischen Oberfläche mit  $26 \text{ m}^2/\text{g}$  für die makroporösen Fasern und  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Röhren wider.

In den TEM-Aufnahmen der Röhren (Abb. 42), kalziniert bei 500°C, ist die nanokristalline Struktur des Titandioxides erkennbar. Die Röhren sind aus miteinander verwachsenen Nanopartikeln mit einem Durchmesser im Bereich 15-20 nm aufgebaut. Die Reflexe der SAED-Aufnahme lassen sich mit den bekannten Reflexen der Anatas Modifikation indizieren (JCPDS-Nr. 21-1272). Zudem ist deutlich die rillenartige Struktur feststellbar. Diese waren bereits in den SEM-Aufnahmen auf der inneren Röhrenwand erkennbar (Abb. 41d).

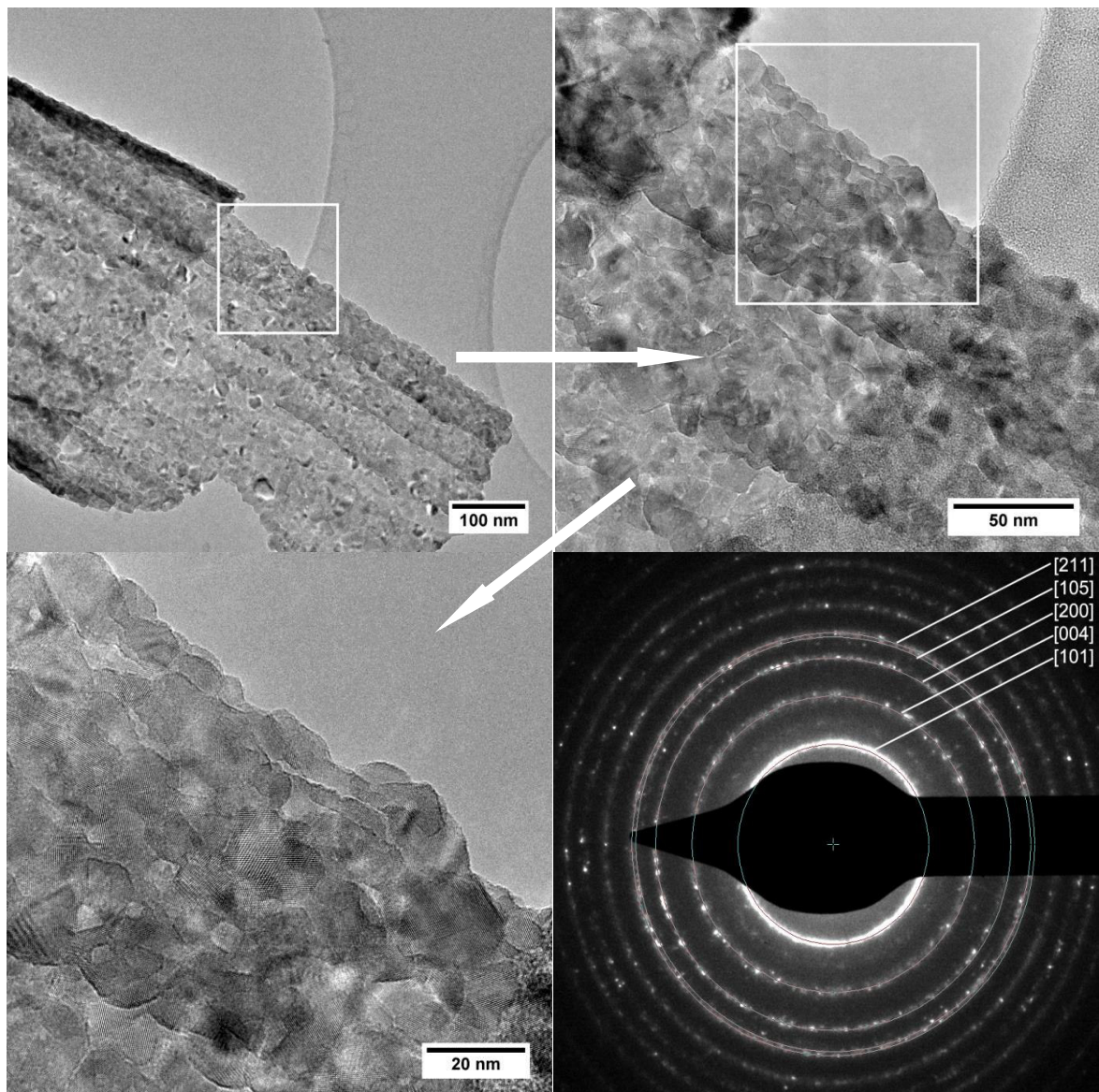


Abb. 42: TEM-Aufnahmen sowie SAED der nanokristallinen  $\text{TiO}_2$  Röhren kalziniert bei 500°C. Die Reflexe können der Anatas Modifikation zugeordnet werden (JCPDS-Nr. 21-1272).

Mit reinem Titandioxid kann aufgrund seiner Bandlücke von 3,2 eV nur ein kleiner Teil von etwas 10% des Sonnenlichtspektrums - vorwiegend dessen ultravioletter Anteil - genutzt werden [155]. Um eine bessere Ausnutzung für photokatalytische Anwendungen zu erreichen, wurde eine Dotierung mit Vanadium über die Zugabe von Vanadylacetylacetonat



( $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ) getestet. Dieses Übergangsmetall ist als effektiver Dotant für Titandioxid bekannt, um eine Rotverschiebung der Absorption hin zum sichtbaren Bereich des Lichtes bewirken [236][237]. Durch die isomorphe Substitution mit Vanadium werden neue Energieniveaus unterhalb des Leitungsbands geschaffen, die die Bandlücke verkleinern können und somit den Übergang von Elektronen des Übergangsmetalls in das  $\text{TiO}_2$ -Leitungsband bei geringerer Energie erlauben [238]. Zudem wird die Rekombinationsrate der  $e^-/h^+$  Paare gesenkt [129].

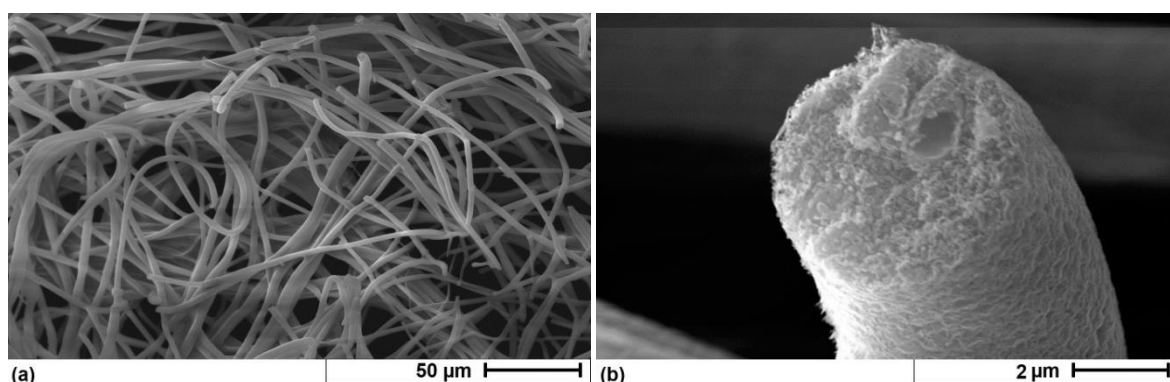


Abb. 43: SEM-Aufnahmen von makroporösen, vanadiumdotierten  $\text{TiO}_2$ -Fasern mit einem Ti/V-Verhältnis von 100:1.

SEM-Analysen zeigen, dass die Dotierung der Titandioxfasern mit Vanadium Einfluss auf die Morphologie nimmt (Abb. 43). Die Faserstruktur bleibt zwar erhalten, aber im Inneren ist eine partikuläre Struktur erkennbar und die Zahl bzw. Größe der Makroporen wird deutlich reduziert. Infolge der Dotierung werden größere Partikel ausgebildet. Es ist bekannt, dass die Dotierung mit Vanadium das Partikelwachstum von  $\text{TiO}_2$  stark beeinflusst [239]. Der isomorphe Einbau von Vanadium ist allerdings auf ein Ti/V-Verhältnis von 100:1 (entspricht einem Vanadiumgehalt von 0,27 wt.% bzw. 0,16 at.%) begrenzt und kann auch nicht durch deutlich höheren Zugaben der Vanadiumquelle gesenkt werden. Beim Vergleich der UV/vis-Spektren mit den undotierten Fasern zeigt sich eine Verschiebung der Absorptionskante von ca. 410 nm zu höheren Wellenzahlen von etwa 450 nm, d.h. eine geringe Rotverschiebung tritt auf. Allerdings ist der Effekt vergleichsweise gering, was auf die geringe Zahl der Vanadiumatome im  $\text{TiO}_2$  zurückzuführen ist [239]. Dennoch lässt sich auch im Bereich von 450 bis 700 nm noch eine schwache Absorption beobachten und die typische Absorption für die Anatas-Phase des Titandioxids bei 385 nm ist bei  $\text{V/TiO}_2$  deutlich als separierte Bande im Vergleich zum undotierten  $\text{TiO}_2$  erkennbar.

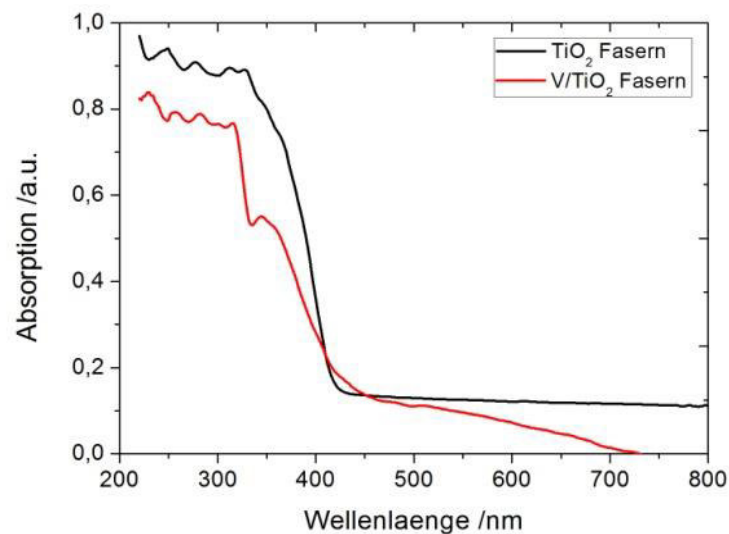


Abb. 44: Diffuse UV/vis-Reflexionsspektren der undotierten TiO<sub>2</sub>-Fasern (schwarz) im Vergleich zu den vanadiumdotierten TiO<sub>2</sub>-Fasern (rot) mit einem Ti/V-Verhältnis von 100.

#### 4.3.2 Synthese von TiO<sub>2</sub>-Fasern mit gemischtphasiger Zusammensetzung

Versuche die TiO<sub>2</sub>-Fasern und Röhren bei verschiedenen Temperaturen zu kalzinieren zeigten, dass die Morphologie unabhängig von den gewählten Bedingungen erhalten bleibt, es aber zu einem kontinuierlichen Phasenübergang von reinphasigem Anatas bei 450°C zu reinphasigem Rutil bei 750°C kommt (Abb. 45). Interessant ist diese Tatsache in Hinblick auf die photokatalytische Aktivität der Materialien. Es ist bekannt, dass Mischphasen aus Anatas und Rutil generell bessere Photokatalysatoren sind als die beiden Reinphasen [240]-[242]. Begründet liegt dieses Verhalten in einem Synergieeffekt beider Phasen, welcher einen Elektronentransfer von Anatas zu Rutil aufgrund der Lage der Leitungsbänder ermöglicht, während die entstehenden Löcher in die entgegengesetzte Richtung bewegt werden [243][244]. Als optimales Verhältnis von Anatas zu Rutil wird ein Verhältnis von 80:20 angenommen, wie es in dem kommerziellen Produkt P25 von Degussa vorliegt.

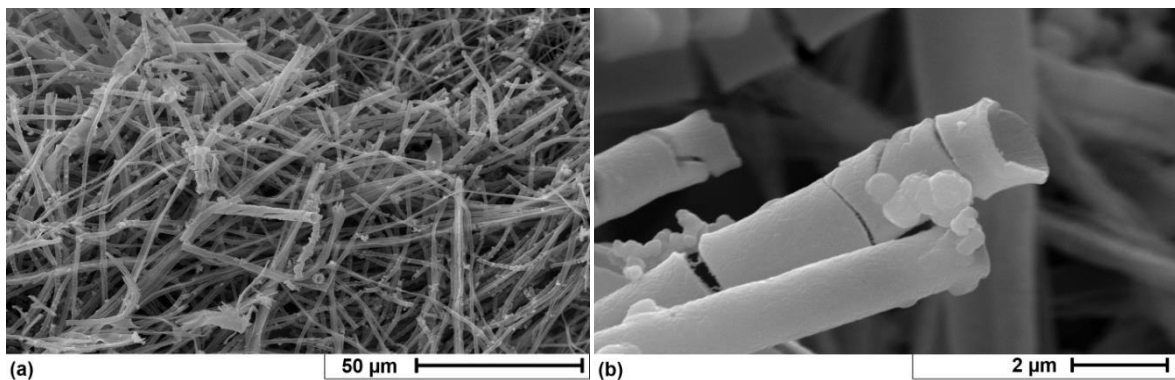


Abb. 45: SEM-Aufnahmen von TiO<sub>2</sub> Röhren kalziniert bei 750°C.

Die XRD-Messungen (Abb. 46a) machen deutlich, dass es bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur zu einer nahezu kontinuierlichen Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil in einem Temperaturbereich von 500°C bis 750°C kommt. Dabei kann unterhalb von 550°C kein kristallines Rutil und oberhalb von 750°C kein kristallines Anatas nachgewiesen werden. Im dazwischen liegenden Temperaturbereich sind beide Phasen in verschiedenen Verhältnissen zueinander anzutreffen, wobei der Anteil an Anatas sinkt und der des Rutils gleichsam ansteigt. Durch eine genaue Analyse der Phasenverhältnisse (Tab. 11) mittels Rietveld-Verfeinerung (JCPDS-Referenzen 21-1272 für Anatas und 21-1276 für Rutil) wird deutlich, dass die TiO<sub>2</sub>-Fasern kalziniert bei 600°C eine Ausnahme bilden. Im Vergleich zu der 550°C-Probe sinkt der Rutilanteil auf ein Drittel, während sich der Phasenanteil der Anatasmodifikation von 65% auf 90% erhöht. Die Ursache für dieses Verhalten konnte bislang noch nicht geklärt werden.

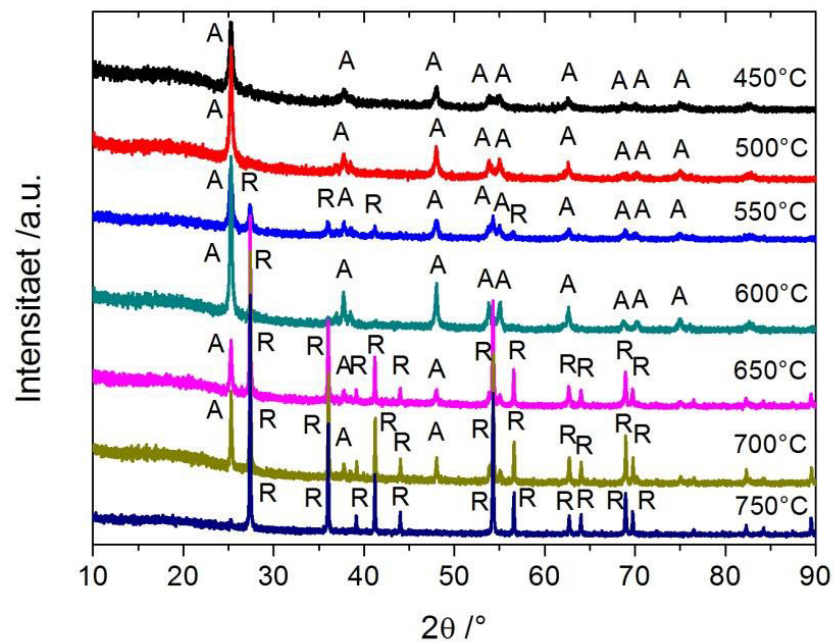
Tab. 11: Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung bestimmt mittels Rietveldverfeinerung der XRD-Messungen und der Lage der UV/vis-Adsorptionskante von der Kalzinierungstemperatur der TiO<sub>2</sub>-Kern-Schale-Fasern.

Temperatur /°C	Anatas /%	Rutil /%	Kantenlage /nm
450	100	0	374
500	100	0	372
550	64,69	35,31	384
600	89,94	10,06	378
650	22,98	77,02	397
700	22,99	77,01	398
750	0	100	403

Die diffusen UV/vis-Reflexionsspektren der beiden reinphasigen Titandioxidfasern, kalziniert bei 450°C bzw. 500°C, zeigen eine Absorptionskante bei etwa 375 nm, was auf die intrinsische Bandlücke von Anatas zurückzuführen ist und sich mit den Werten der Literatur deckt [245][246]. Mit steigender Kalzinierungstemperatur kann dann eine Rotverschiebung der Absorptionskante beobachtet werden, welche stark vom Rutilgehalt beeinflusst wird. Mit steigendem Gehalt wird dessen Lage zu größeren Wellenlängen verschoben [247]. Dies zeigt sich besonders in den Proben, die bei T=650°C und 700°C gesintert wurden. Die Ausnahme im kontinuierlichen Verhalten bilden wiederum die TiO<sub>2</sub>-Fasern, die bei T=600°C prozessiert wurden. Deren Adsorptionskante im UV/vis-Spektrum erfährt im Vergleich zu den bei 550°C kalzinierten Fasern eine Blauverschiebung, was mit dem geringeren Rutilgehalt einhergeht. Die Adsorptionskante für die reine Rutilprobe liegt mit 403 nm etwas niedriger als

es in der Literatur mit etwa 430 nm berichtet wird [246]. Als Erklärung kann angenommen werden, dass noch Material in der Anatasphase in nanokristalliner bzw. in röntgenamorpher Form oder in einem nicht detektierbaren Rahmen vorliegt, welches die Rotverschiebung reduziert.

(a)



(b)

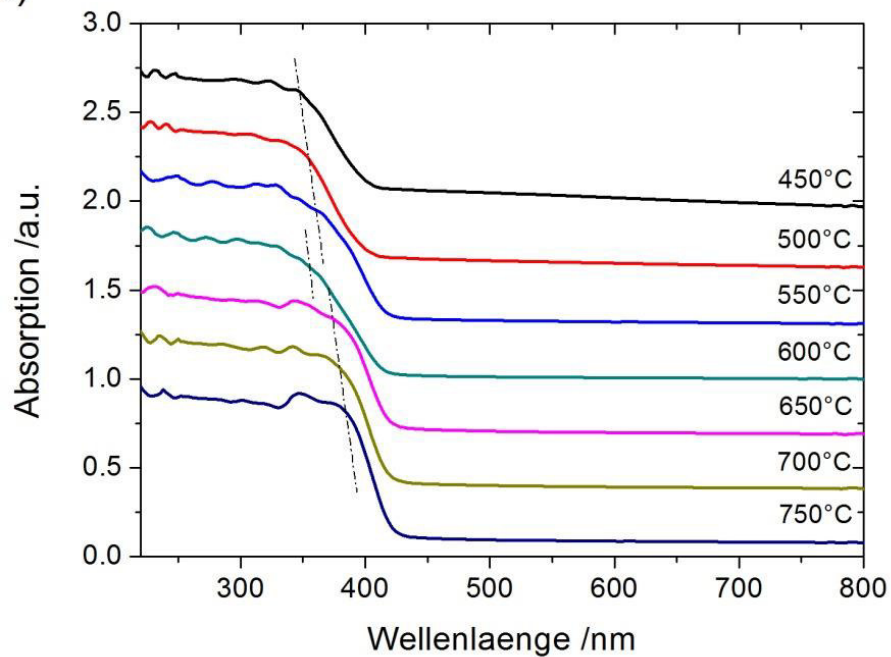


Abb. 46: a) XRD-Messungen (A – Anatasphase, R – Rutilmodifikation) und b) diffuse UV/vis-Reflexionsspektren der makroporösen TiO<sub>2</sub>-Fasern kalziniert bei verschiedenen Temperaturen.

#### 4.4 Templatgestützte Synthese von Zinkoxid Röhren

Im folgenden Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von Zinkoxidröhren beschrieben. Ziel war die Herstellung eines Materials mit möglichst hoher spezifischer Oberfläche. Da die Synthese definierter Mikrostrukturen beim direkten Abscheiden von Zinkoxid aus wässrigen Medien (CBD, engl. *chemical bath deposition*) durch das anisotrope Wachstum der hexagonalen Wurtzitkristalle eingeschränkt ist [8], wurde als Alternative der Umweg über das schichtförmigen Zinkhydroxidcarbonat  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (LHZC, engl. *layered zinc hydroxide carbonate*) als Vorläufer gewählt. Dessen mesoporösen Schichten sind entlang der  $\langle 100 \rangle$  Ebene sind aus  $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeder und  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeder aufgebaut (Abb. 47), welche über die Ecken verknüpft sind und mit den benachbarten Schichten über die  $\text{CO}_3^{2-}$ - und  $\text{OH}^-$ -Anionen wechselwirken [248][249]. Aus dieser Struktur ergibt sich eine makroporöse Textur, welche zu einer vergleichsweise hohen spezifische Oberfläche des entstehenden Zinkoxides führt. Diese macht das Material interessant für gas- [250] und biosensorische Anwendungen [251], Photokatalyse [252] und Photoelektroden in Farbstoffsolarzellen [253]. Zudem lassen sich verschiedene Morphologien erzeugen, wie Zinkoxidmikrosphären [11] oder -schichten auf verschiedenen Substraten [9][10], die durch Kalzinierung des Vorläufers ohne Morphologieverlust bei niedrigen Temperaturen in Zinkoxid der Wurtzitphase umgewandelt werden können.

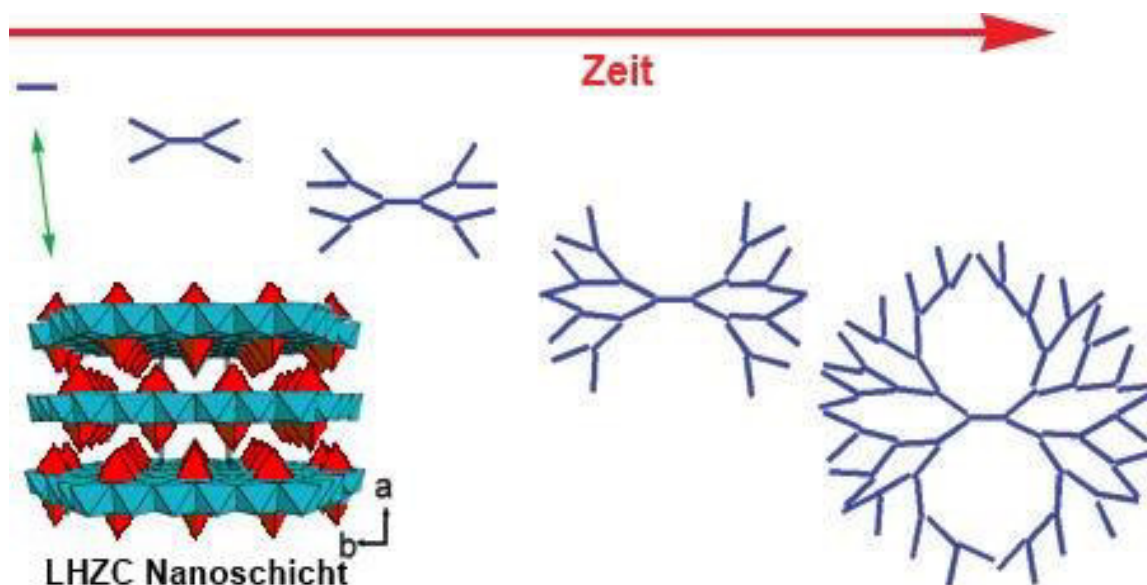


Abb. 47: Darstellung der Zinkhydroxidcarbonat Schichten bestehend aus den  $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeder in blau bzw. den  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeder in rot und dem Kristallwachstum (nach [248]).



---

#### 4.4.1 Charakterisierung der Zinkoxidröhren

---

Durch die Synthese im Teflonreaktor bei Temperaturen von 80°C und einer abschließenden Kalzinierung zur Entfernung des Polymertemplates werden ZnO Röhren mit ca. 6 µm Durchmesser erhalten (Abb. 48), deren Wände aus Nanoschichten (engl. *nanosheets*) gebildet werden. Diese spezielle Strukturierung entsteht durch die Bildung von Zinkhydroxidcarbonat als Vorläufer, welcher eine Anordnung in Nanoschichten bevorzugt. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich in der Wahl des Reaktionsmediums – die Synthese wurde jeweils in Wasser (bezeichnet im Folgenden mit  $\text{ZnO}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) und in einem Wasser-Ethanolgemisch (bezeichnet mit  $\text{ZnO}_{\text{EtOH/H}_2\text{O}}$ ) im Volumenverhältnis 1:1 durchgeführt. Bei  $\text{ZnO}_{\text{H}_2\text{O}}$  sind die ZnO-Schichten in der Röhrenwand dichter gepackt und weisen eine glattere Oberfläche auf. Der Unterschied in der Packung der Schichten wirkt sich direkt auf die Stabilität der Röhren aus, wie in den SEM-Übersichtsaufnahmen (Abb. 48a,d) erkennbar ist. Die Röhren des Mischansatzes  $\text{ZnO}_{\text{EtOH/H}_2\text{O}}$  weisen bei gleicher SEM-Präparation eine Vielzahl von Löchern und Rissen entlang der Längsachse auf. Die unterschiedlichen Eigenschaften spiegeln sich auch in den abweichenden spezifischen BET-Oberflächen ermittelt durch  $\text{N}_2$ -Adsorption wieder: mit 80 m<sup>2</sup>/g liegt die des  $\text{ZnO}_{\text{H}_2\text{O}}$  deutlich über dem Wert von 24 m<sup>2</sup>/g für  $\text{ZnO}_{\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}}$ . Beide Oberflächen sind deutlich größer als die des kommerziellen, pulverförmigen ZnO von 4 bis 5 m<sup>2</sup>/g und damit in der Größenordnung anderer Arbeiten auf Basis von Zinkhydroxidcarbonat als Vorläufer [11][10].

Der morphologische Unterschied beider ZnO Produkte ergibt sich aus dem Einfluss des Ethanol auf die Bildungskinetik. Eine vergleichbare Wirkung ist auch von verschiedenen Anionen bekannt [10]. Die Bildung basiert auf drei grundlegenden Reaktionsschritten: I) der Dissoziation und Solvatisierung des Metallsalzes II) der Hydrolyse von Harnstoff und II) der Bildung der festen Phase. Zum einen kann Ethanol die Solvatisierung des  $\text{Zn}^{2+}$ -Ions beeinflussen, indem in der hydratisierten Form  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{EtOH})_x]^{2+}$  Wasser partiell gegen Ethanol ausgetauscht wird [248]. Zum anderen wird der pH-Wert der Reaktionslösung beeinflusst, da dieser in einem Lösungsmittelgemisch nicht mehr dem negativen dekadischen Logarithmus der Protonenkonzentration  $-\log[\text{H}^+]$  des reinen Wassers entspricht. Der pH-Wert ist aber ein entscheidend für die Hydrolyse des Harnstoffs und für den langsamen Austausch der Wassermoleküle des Zinkhydrates zu  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{6-m}(\text{OH})_m]^{2-m}$ , da dieser ausschließlich unter schwach basischen Bedingungen stattfindet [9][10]. Vergleicht man die Röhrenmorphologie der Lösungsmittelgemischprodukte mit den Bildungsstadien in Kap. 4.4.2 kann abschließend davon ausgegangen werden, dass die Bildung durch den Zusatz von Ethanol gehemmt wird.



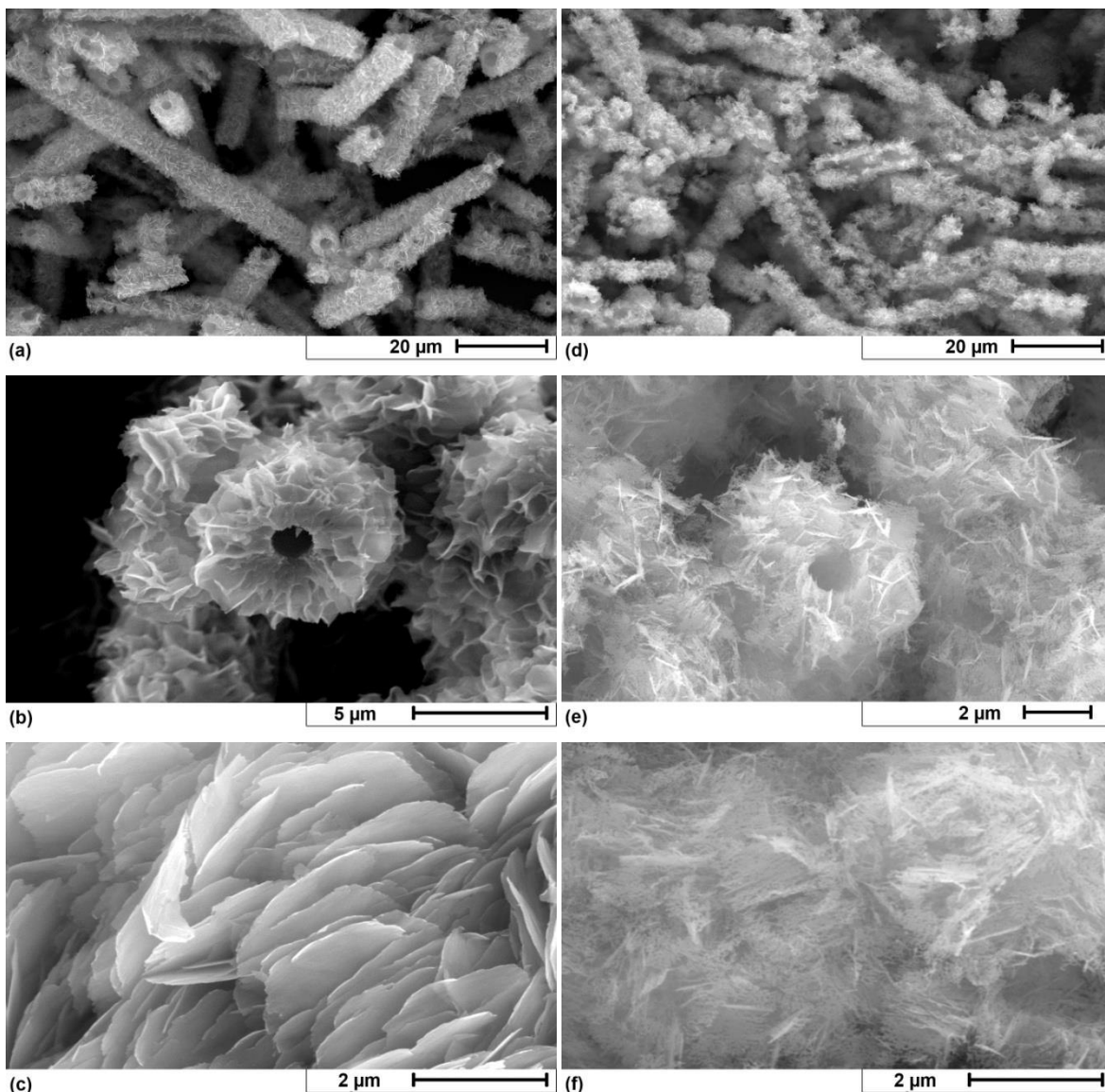


Abb. 48: SEM-Aufnahmen der ZnO-Röhren aus a-c) der rein wässrigen Synthese und d-f) dem Gemisch aus Wasser:Ethanol 1:1 in verschiedenen Auflösungen.

TEM-Aufnahmen der ZnO-Röhren kalziniert bei 350°C zeigen (Abb. 49), dass die Schichten aus einer Mikrostruktur aus kristallinen Zonen und nahezu runden Vertiefungen bzw. Poren mit einem Durchmesser von ca. 4 nm bestehen. Es zeigt sich zudem deutlich Kristallinität des ZnO Materials trotz der geringen Kalzinierungstemperatur. Die Entfernung zweier benachbarter Gitterebenen beträgt 0,26 nm, was dem Abstand von zwei <001> Ebenen der hexagonalen ZnO Phase (JCPDS-No. 79-0107) entspricht. Aber das Beugungsexperiment an den Kristalliten zeigt, dass die Transformation in die Wurzitphase bei dieser Temperatur noch nicht abgeschlossen ist und zusätzlich noch Zinkcarbonathydroxid (JCPDS-No. 86-1719) vorliegt. Beide Phasen liegen jedoch in röntgenamorpher Form vor. Ab einer Temperatur von 450°C kann die Kristallinität der hexagonale Wurzitphase des Zinkoxids mittels XRD nachgewiesen werden (Abb. 50a). Zinkcarbonathydroxid ist nicht mehr

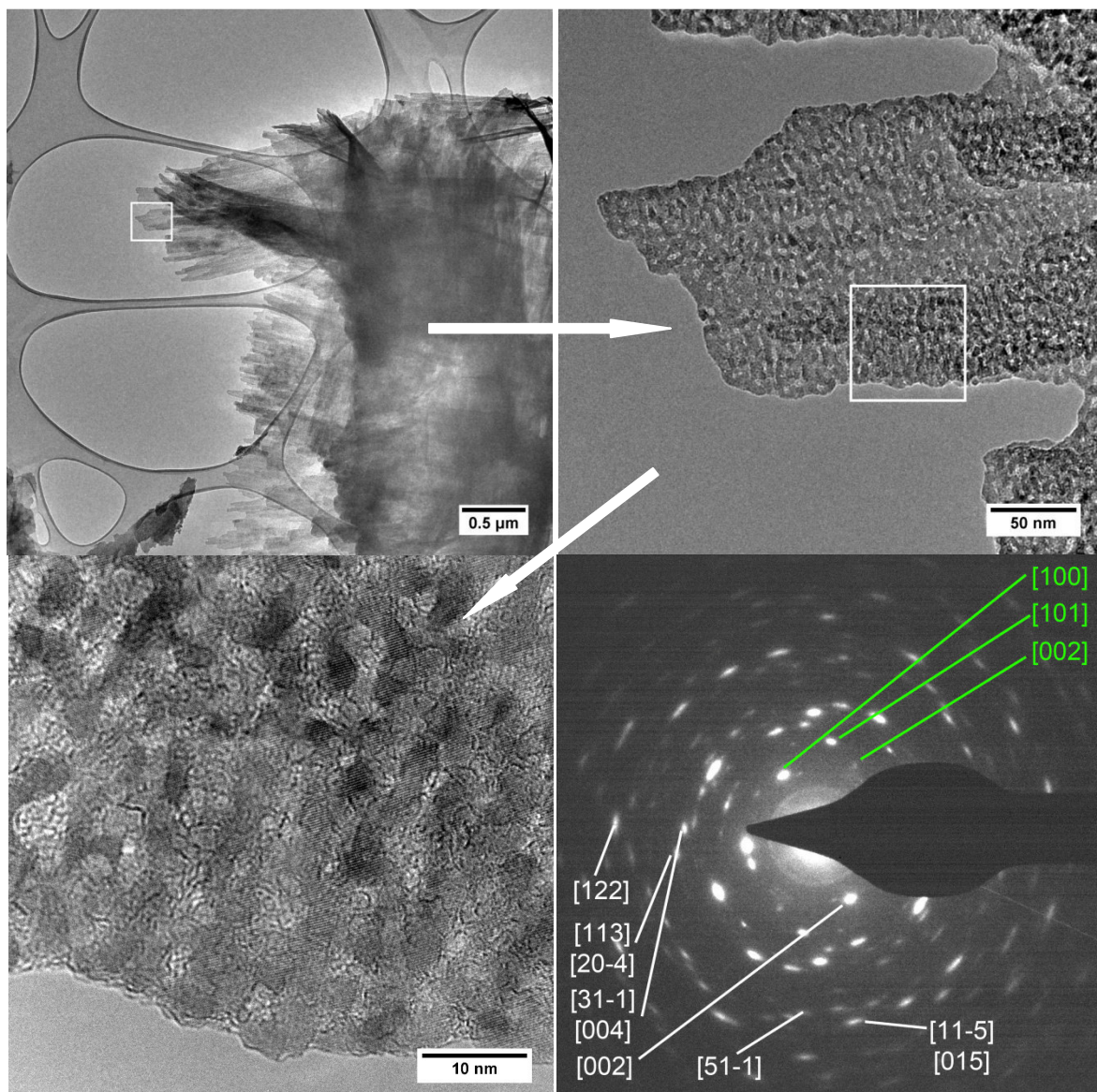


Abb. 49: TEM-Aufnahmen und die dazu gehörige SAED-Messung der ZnO Röhren aus wässriger Synthese kalziniert bei 350°C. Die linken Reflexe (weiß) sind Zinkcarbonathydroxid (JCPDS-Nr.86-1719) zugeordnet, die rechten (grün) der hexagonalen ZnO-Phase (JCPDS-Nr. 79-0107).

nachweisbar und die Phasentransformation ist abgeschlossen. Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur hat keine Auswirkung auf die Röhrenstruktur.

Die diffusen UV/vis Reflexionsspektren (Abb. 50b) weisen eine Adsorptionskante bei ca. 320 nm und eine weitere bei ca. 400 nm. Letztere ist typisch für kristallines ZnO und entspricht einer Bandlücke von ca. 3,2 eV [254]. Man kann davon ausgehen, dass die gebildeten Kristallite von  $\text{ZnO}_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\text{ZnO}_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}}$  nahezu die gleiche Größe aufweisen und sich lediglich die Packung der ZnO Schichten unterscheidet, da sich weder die Diffraktogramme noch die UV/vis-Spektren signifikant unterscheiden. Damit wirken sich die veränderten Synthesebedingungen auf die Morphologie, aber nicht auf die chemisch-physikalischen



Eigenschaften der Zinkoxidröhren aus, wenn man von der Stickstoffadsorption absieht, die stark durch die textuellen Eigenschaften beeinflusst wird.

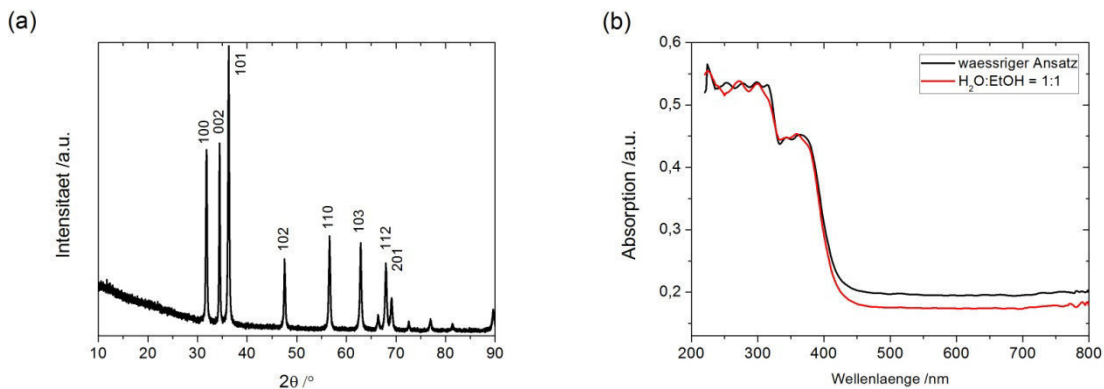


Abb. 50: a) XRD der ZnO Röhren kalziniert bei 450°C mit Zuordnung der Netzebenen nach JCPDS Nr. 79-0207 und b) diffuse UV/vis-Reflexionsspektren der Zinkoxidmaterialien aus der wässrigen (schwarz) und Lösungsmittelgemischsynthese (rot).

#### 4.4.2 Zeitliche Entwicklung der ZnO Röhrenbildung

Um den Bildungsmechanismus der Zinkoxidröhren nachvollziehen zu können, wurde die Synthesezeit auf 4 bzw. 17 Stunden verkürzt und die erhaltenen Produkte kalziniert (Abb. 51). Nach bereits vier Stunden ist die Ausbildung der Röhrenstruktur erkennbar. Dabei sind die Röhrenwände löchrig und die Packungsdichte der Zinkoxidschichten ist reduziert. Für eine ebenfalls verminderte Wandstärke spricht der geringere Röhrendurchmesser von ca. 4,5  $\mu\text{m}$ . Nach weiteren 13 Stunden haben sich die Lücken durch Bildung von neuem 1D Material weitestgehend geschlossen und der Röhrendurchmesser hat bereits den Endwert von ca. 6  $\mu\text{m}$  erreicht. Daher ist davon auszugehen, dass sich im weiteren Verlauf der Synthese zusätzliches Material auf der Polystyroloberfläche bildet und dieses die Struktur verstärkt, so dass nach 24 Stunden Synthesedauer Zinkoxidröhren mit einer geschlossenen Röhrenwand aus nanokristallinen ZnO Schichten erhalten werden. Aus diesen Beobachtungen lässt sich auf den Bildungsvorgang basierend auf der Kristallisation des schichtförmigen Zinkhydroxidcarbonats vorwiegend in der  $\langle 100 \rangle$  Ebene schließen [248][254]. Zunächst wird Harnstoff hydrolysiert und es werden dabei Hydroxid- und Carbonatanionen freigesetzt. In Folge der alkalischen pH-Wertänderung bildet sich Zinkhydroxid bis zur Übersättigung der Lösung, was zur gleichmäßigen Keimbildung auf der rauen Oberfläche der Polystyrolfasern führt [254]. An der Grenzfläche dieser Keime mit der an Hydroxid- und Carbonationen reichen Reaktionslösung findet das zweidimensionale Wachstum der einzelnen Zinkhydroxidcarbonatschichten über einen Dissoziations- und Abscheidungsprozess statt [255]-[257]. Dabei wachsen die hydrophoben Kanten des

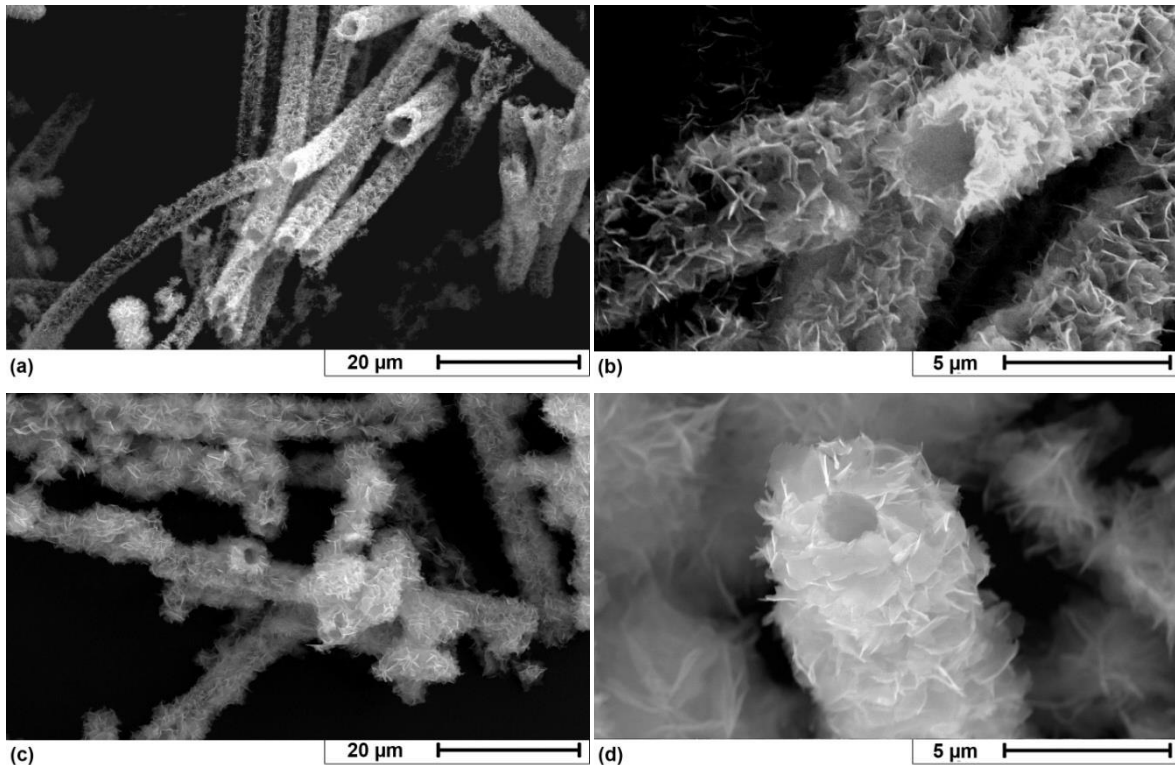
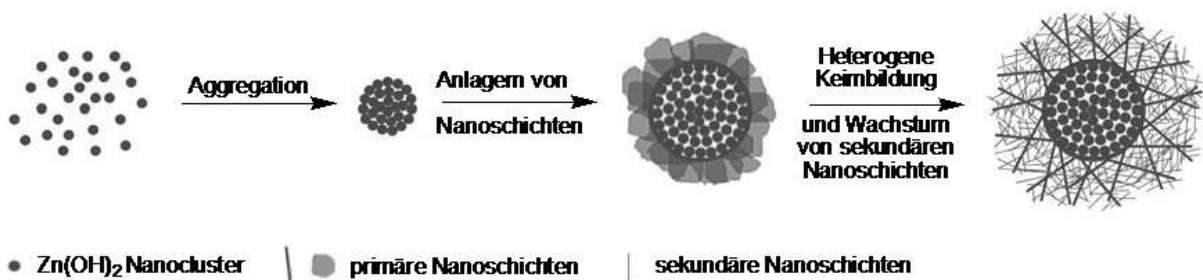


Abb. 51: SEM-Aufnahmen der Zinkoxidröhren nach einer Synthesedauer von a,b) 4 Stunden und c,d) 17 Stunden.

$\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$  vertikal vom hydrophilen  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  Zentrum weg (Schema 17) [258][259]. Dieser Effekt wird durch das Konzentrationsgefälle zwischen der vergleichsweise ionenarmen Zone an der Kristalloberfläche und der ionenreichen Lösungsphase noch verstärkt. Durch die Interaktion der CTAB-Moleküle mit der Oberfläche wird dieser Prozess limitiert und zusätzlich die Agglomeration verhindert. Ist dies abgeschlossen, kommt es zur erneuten Keimbildung sowohl auf der Polymeroberfläche, wie auch an den Enden der bereits gebildeten Schichten [248]. Sobald die Polystyroloberfläche vollständig bedeckt ist, können weitere Keimbildungsprozesse nur noch an den Rändern des bereits gebildeten Materials stattfinden. Bei der abschließenden Kalzinierung erfolgt die Transformation in Zinkoxid nach folgender Gleichung:  $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{ZnO} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .



Schema 17: Darstellung des Bildungsprozesses des schichtförmigen Zinkhydroxidcarbonats anhand von Sphären (nach [259]).

#### 4.4.3 Synthese und Charakterisierung von ZnO/TiO<sub>2</sub> Kompositfasern

Um die Anwendbarkeit der ZnO<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-Synthese auf anderen Substraten zu testen, wurden die unkalzinierten TiO<sub>2</sub>/Polystyrol-Kompositfasern für die Synthese der ZnO/TiO<sub>2</sub>-Kompositfasern gewählt. Damit sollten die ZnO Nanoschichten so auf die Titandioxidfasern aufgebracht werden, dass die TiO<sub>2</sub>-Oberfläche gleichmäßig mit Zinkoxid bedeckt ist. Die SEM-Aufnahmen der ZnO/TiO<sub>2</sub> Komposite (Abb. 52) zeigen aber, dass die TiO<sub>2</sub> Oberfläche nicht vollständig mit einer Schicht aus ZnO Nanoblättchen bedeckt ist, wie es beim Polymersubstrat der Fall ist. Stattdessen bilden sich Sphären und Cluster auf der TiO<sub>2</sub> Oberfläche. Eine Veränderung der Morphologie der TiO<sub>2</sub> Fasern durch die Hydrothermalbehandlung kann nicht festgestellt werden. Nach der abschließenden Kalzinierung weist das Kompositmaterial einen mit EDX bestimmbaren Anteil von 14 wt.% (5.2 at.%) Zink auf.

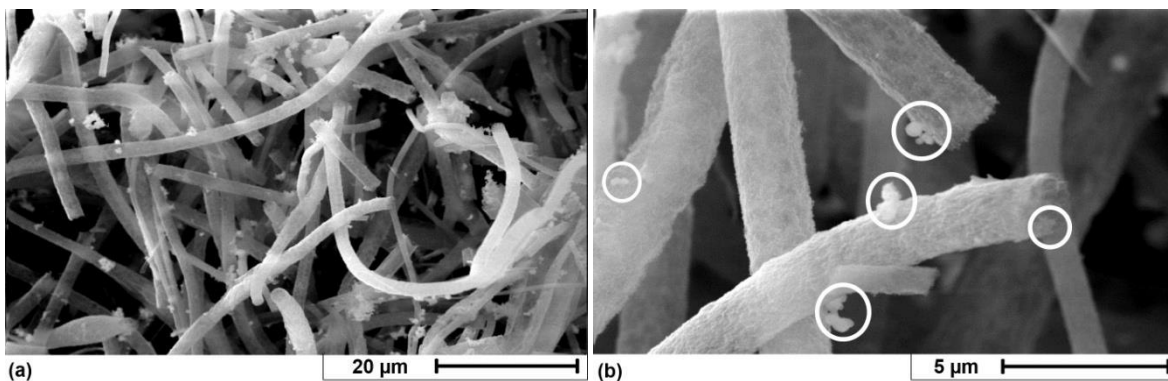


Abb. 52 SEM-Aufnahmen der ZnO/TiO<sub>2</sub> Kompositfasern. (Die ZnO Sphären sind durch weiße Kreise markiert.

Abb. 53 zeigt das diffuse UV/vis-Reflexionsspektrum der ZnO/TiO<sub>2</sub> Fasern im Vergleich zu den TiO<sub>2</sub> Fasern und ZnO Röhren. Es zeigt sich eine Blauverschiebung der Absorptionskante des Kompositmaterials. Diese Beobachtung ist konträr zu dem bekannten Verhalten. Bei einem Kompositmaterial aus Zinkoxid und Titandioxid wäre eine deutliche Rotverschiebung der Absorptionskante zu erwarten gewesen [260][261]. Die Diskrepanz kann in einer geringeren Kristallinität oder Veränderungen in der Oberflächenbeschaffenheit begründet liegen.

Durch die vorgestellte ZnO-Synthese besteht die Möglichkeit auch andere Oberflächen mit Zinkoxid Nanoschichten zu modifizieren, wenn auch keine vollständige Bedeckung der TiO<sub>2</sub>-Faseroberfläche ohne weitere Anpassung der Methode möglich war. Ein Einfluss der Modifikation auf die physikalischen Eigenschaften der Titandioxid Fasern konnte dennoch nachgewiesen werden.

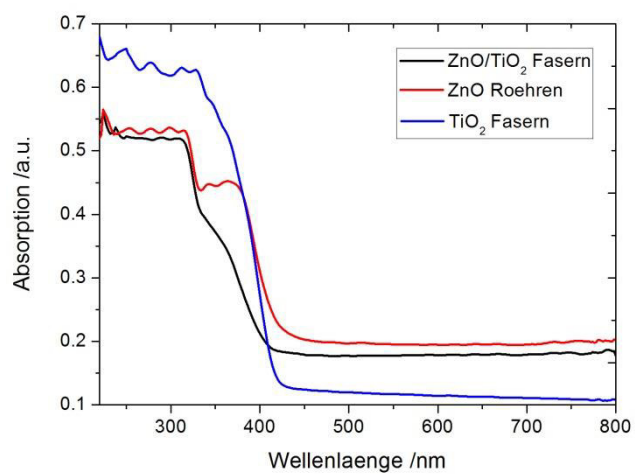


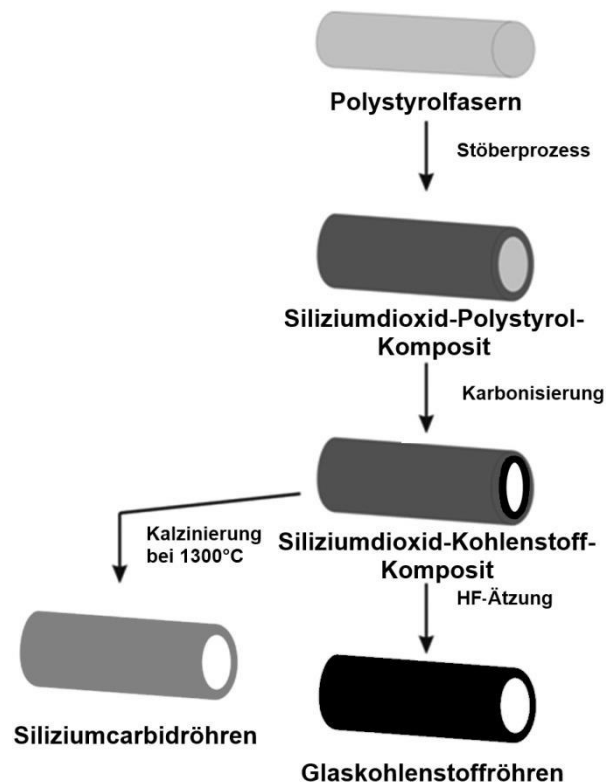
Abb. 53 Diffuse UV/vis-Reflexionsspektrum der ZnO/TiO<sub>2</sub> Kompitfasern im Vergleich zu den Spektren der strukturierten Einzelmaterien.





## 5 Templatgestützte Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoffröhren und -fasern

In Kap. 4.1.3 konnte bereits gezeigt werden, dass sich die gesponnenen Polystyrolfasern in geringem Maße bei der Kalzinierung an Luft zu Kohlenstoffschichten umwandeln. Derartige Kohlenstoffeinschlüsse können bei der späteren Anwendung einen zusätzlich nutzbaren katalytischen Effekt mit sich bringen. So konnte Perminova *et al.* [262] und de Clippel *et al.* [263] zeigen, dass Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Komposite wirksam als Biokatalysatoren mit Glucoseisomerase Aktivität sind und als Katalysator für die selektive Zuckerumwandlung von Alkylactat zu Milchsäure eingesetzt werden können. Zudem war bekannt, dass aus faserförmigen Kompositen Siliziumcarbidfasern erhalten werden konnten [264]. Daher war es gewünscht, das Polystyrol aus dem Komposit in Kohlenstoff umzuwandeln, um zunächst ein Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Komposit zu erzeugen. Geplant war dieses weiter zu Kohlenstofffasern mit einer porösen Struktur, abgeleitet von der makroporösen Faserstruktur des Polystyrols, sowie zu Siliziumcarbidfasern zu prozessieren. Die Analyse der gebildeten Produkte zeigte aber, dass die Faserstruktur im Laufe der Prozessierung nicht erhalten werden kann, sondern sich verschiedene röhrenförmige Produkte bilden (Schema 18).



Schema 18: Darstellung der Synthese der verschiedenen röhrenförmigen kohlenstoff- und siliziumhaltigen Materialien basierend auf dem Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositfasern.

---

Aus den Siliziumdioxid-Kohlenstoffröhren lassen sich auf der einen Seite durch Ätzen mittels Fluorwasserstoffsäure Glaskohlenstoffröhren und auf der anderen durch eine Temperaturbehandlung bei 1300°C Siliziumcarbidröhren beide jeweils mit einer geringen Wandstärke gewinnen. Insbesondere das Kohlenstoffmaterial zeichnet sich durch eine hohe spezifische Oberfläche verbunden mit der Möglichkeit Kohlenstoffdioxid in seinen Mikro- bzw. Mesoporen zu adsorbieren und zu speichern aus [265]-[268]. Zum Vergleich wurden aus den versponnenen Polyacrylnitrilfasern Kohlenstofffasern synthetisiert und es wurde getestet mit welcher Methode sich die verschiedenen Kohlenstoffoberflächen mit Metalloxidnanopartikeln möglichst dicht beschichten lassen.

---

## **5.1 Templatgestützte Synthese und Charakterisierung von SiO<sub>2</sub>/Kohlenstoff-Kompositen und Kohlenstoffröhren**

### **5.1.1 Synthese der Komposit- und Kohlenstoffröhren**

---

Um die Bildung eines Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Komposit mit erhöhtem Kohlenstoffanteil zu erreichen, wurde zunächst versucht die Polystyrolfasern unter einer Inertgasatmosphäre vollständig in Kohlenstoff umzuwandeln. Die Ausbeute des erhaltenen Kohlenstoffs wurde nach der Auflösung der Siliziumdioxidhülle mittels Flusssäure durch direktes Auswiegen des erhaltenen Materials bestimmt. Dies führte allerdings nicht zum gewünschten Ergebnis, da mit dieser Methode kein zusätzlicher Kohlenstoff erzeugt werden kann. Das Polystyrol wird auch unter Sauerstoffausschluss fast vollständig zersetzt (siehe Kap. 4.1.3). Aus diesem Grund wurde eine Vorbehandlung vergleichbar zum Polyacrylnitril (bezogen auf die experimentelle Durchführung, siehe Kap. 5.3) an Luft getestet. Dafür wird das Komposit zunächst bei geringen Temperaturen bis 450°C prozessiert und abschließenden bei höheren Temperaturen im Bereich von 650 bis 1050°C unter Argonatmosphäre karbonisiert (Tab. 12).

Es zeigt sich, dass die Prozessierung an Luft die Karbonsierung des Polystyrols in der nachfolgenden Kalzinierung begünstigt. Ab einer Temperatur von 200°C steigt die Masse des gebildeten Kohlenstoffs deutlich an. In der Analyse der verschiedenen Fasern und Faserkomposite mittels IR-Spektroskopie zeigt sich nach der Vorbehandlung eine deutliche Reduktion der Bandenintensität der Polymerschwingungen und im Gegenzug ist eine Intensitätssteigerung der zur Siliziumdioxidschicht gehörenden Bande der Si-O-Valenzschwingung bei 1060 cm<sup>-1</sup> zu beobachten (Abb. 54a). Ersteres ist auf die Verflüssigung (Schmelzpunkt 240 bis 270°C) und auf die Depolymerisierung des Polystyrols bis hin zum Styrol zurück zu führen, welches zu einer Vielzahl von weiteren Stoffen reagiert. Diese treten durch das zusätzliche Auftreten von Banden bei 3000 cm<sup>-1</sup> (OH bzw. CH<sub>2</sub>),

1774  $\text{cm}^{-1}$  (konjugierte C=C), 1736  $\text{cm}^{-1}$  (CHO) und 1663  $\text{cm}^{-1}$  (aromatische C=C) für verschiedene funktionale Einheiten in Erscheinung. Die Intensitätssteigerung der zum Siliziumdioxid gehörenden Schwingungen ist auf die Kondensation der freien Silanolgruppen und der Ausbildung des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerkes zurück zu führen. Ab einer Temperatur von 300°C scheint die Styrolbildung und die Oxidation zu Zwischenprodukten mit der vollständigen Zersetzung des organischen Materials in Kohlenstoffmono- bzw. -dioxid und Wasser zu konkurrieren, was eine Reduktion der erhaltenen Kohlenstoffmasse bezogen auf die Masse an Komposit zur Folge hat. Daraus ergibt sich, dass bei einer Temperatur von 250°C eine optimale Vorbehandlung des Polystyrols und in der Folge eine hohe Ausbeute an Kohlenstoffmaterial nach der Karbonisierung zu erreichen ist.

Tab. 12: Bestimmung der erhaltenen Kohlenstoffstoffmasse im Bezug auf die Menge an Komposit  $m_c/m_{\text{Komposit}}$  in Abhängigkeit von der Variation der Prozessierungstemperatur  $T_{\text{Prozess}}$  bzw. -dauer  $t_{\text{Prozess}}$ , der Heizrate und der Karbonisierungstemperatur  $T_{\text{Karbonisierung}}$  für eine Dauer von 4 Stunden.

$T_{\text{Prozess}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{Prozess}} / \text{h}$	Heizrate /K/min	$T_{\text{Karbonisierung}} / ^\circ\text{C}$	$m_c/m_{\text{Komposit}}$
150	1	10	750	0
200	1	10	750	0,01
250	1	10	750	0,06
300	1	10	750	0,05
350	1	10	750	0,05
400	1	10	750	0,03
450	1	10	750	0,02
250	2	4	750	0,01
250	4	4	750	0,03
250	16	4	750	0,1
250	16	10	650	0,04
250	16	10	750	0,05
250	16	10	850	0,05
250	16	10	950	0,06
250	16	10	1050	0,07

Aus Versuchen mit einer unterschiedlichen Prozessdauer ergibt sich, dass eine lange Oxidation mit einer langsamen Aufheizrate von 4 K/min gegenüber 10 K/min dazu dienen kann, die Ausbeute an Kohlenstoff nochmals deutlich zu erhöhen. Ein Vergleich verschiedener Karbonisierungstemperaturen zeigt zudem, dass die Kohlenstoffmasse mit steigender Temperatur zunimmt und somit hohe Temperaturen am besten geeignet für eine möglichst hohe Ausbeute sind. Voraussetzung für einen hohen Gehalt an Kohlenstoff in den Kompositfasern ist demnach (a) eine lange Vorbehandlung bei 250°C mit einer langsamen

Aufheizrate und (b) eine Karbonsierung bei möglichst hohen Temperaturen. Die Umwandlung lässt sich optisch durch die deutliche Farbveränderung von dem zunächst weißen Komposit zum braunen Zwischenprodukt nach der Oxidation zum schwarzen Siliziumdioxid-Kohlenstoffkomposit bzw. Kohlenstoffprodukt verfolgen.

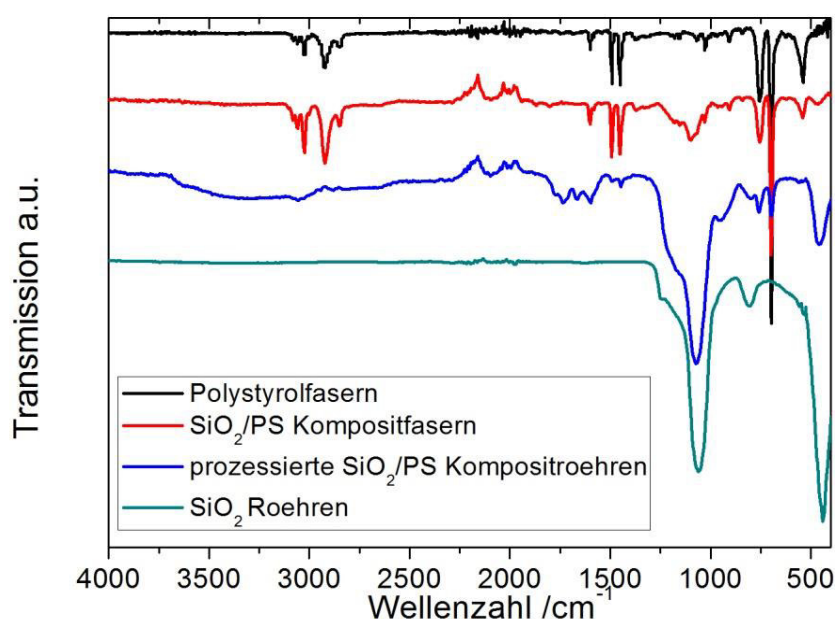


Abb. 54: IR-Spektren der verschiedenen Prozessierungsschritte.

### 5.1.2 Charakterisierung der Komposit- und Kohlenstoffröhren

Um die Struktur des Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposites nach der Oxidation und des Kohlenstoffs nach Entfernen der Siliziumdioxidschale zu erfassen, wurden diese elektronenmikroskopisch mittels SEM untersucht (Abb. 55). In beiden Fällen liegen Röhrenstrukturen vor, was bedeutet, dass sich das bei der oxidativen Vernetzung weich werdende Polystyrol bzw. das flüssige Styrol an die Siliziumdioxidschale anlagert und dort eine Schicht ausbildet. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass nach der Vorbehandlung reiner PS-Fasern die dreidimensionale Struktur verloren geht und ein brauner Film im Tiegel zurückbleibt. Zwischen dem oxidierten Polystyrol-Komposit und dem karbonisierten Produkt lässt sich optisch kein Unterschied feststellen. Bei der Karbonisierung wird der oxidierte Polystyrolfilm in selbsttragende Kohlenstoffröhren umgewandelt, die nach der Entfernung des Siliziumdioxids noch die Abdrücke der SiO<sub>2</sub> Partikel tragen (Abb. 55d) und in ihren Ausmaßen nahezu identisch zum verwendeten Komposit sind.

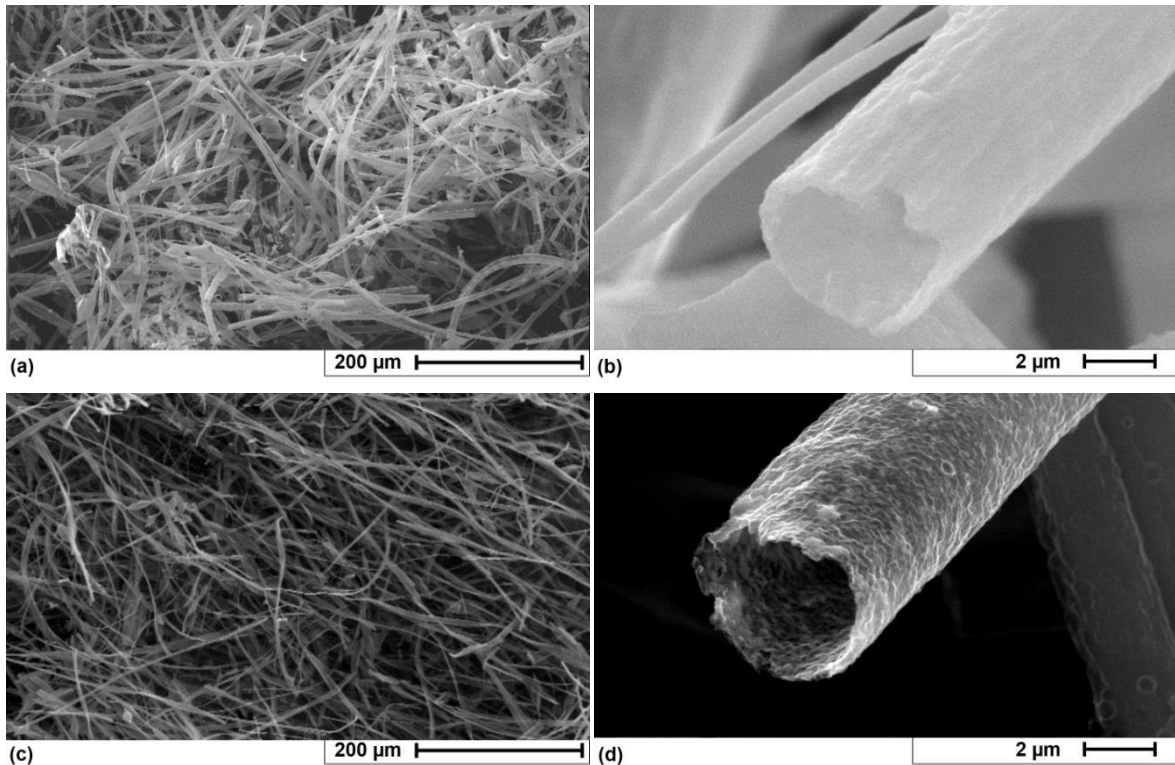


Abb. 55: SEM-Aufnahmen der a,b) prozessierten Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositröhren und c,d) der bei 950°C karbonisierten Kohlenstoffröhren nach dem Entfernen der SiO<sub>2</sub>-Schale.

Auch die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich die Röhren- und die abgeformte Sphärenstruktur der Röhrenwände (Abb. 56a). Dies belegt die Annahme, dass sich das Polystyrol während der Synthese der Kohlenstoffröhren verflüssigt und somit die Siliziumdioxidpartikel teilweise bzw. vollständig umhüllen kann. Bei der Karbonisierung werden diese Oxidationsprodukte in Kohlenstoff umgewandelt und die spezifische Struktur abgeformt. Zudem wird bei hohen Auflösungen deutlich, dass das Material bereits nach einer Karbonisierung bei 950°C nanokristallin ist (Abb. 56b). Diese Kristallinität lässt sich durch Temperaturerhöhung bis auf 1600°C erkennbar steigern, dennoch ist es nicht möglich mittels XRD oder SAED die Art der kristallinen Phasen nachzuweisen. Die Größe der kristallinen Zonen ist zu gering. Charakteristisch ist aber die spezifische Feinstruktur mit einer turbostratischen Unordnung der sp<sup>2</sup> basierenden Untereinheiten, welche das Material als Glaskohlenstoff ausweist [79]-[81]. Diese ist besonders deutlich nach der Karbonisierung ab 1300°C erkennbar (Abb. 56c,d). Es bilden sich bei der Umwandlung in Kohlenstoff kurze graphitartige Fragmente in Form von Schleifen, die für das Vorliegen von Fullerenfragmenten oder sogenannten Kohlenstoff-Zwiebel-Strukturen charakteristisch sind [78].



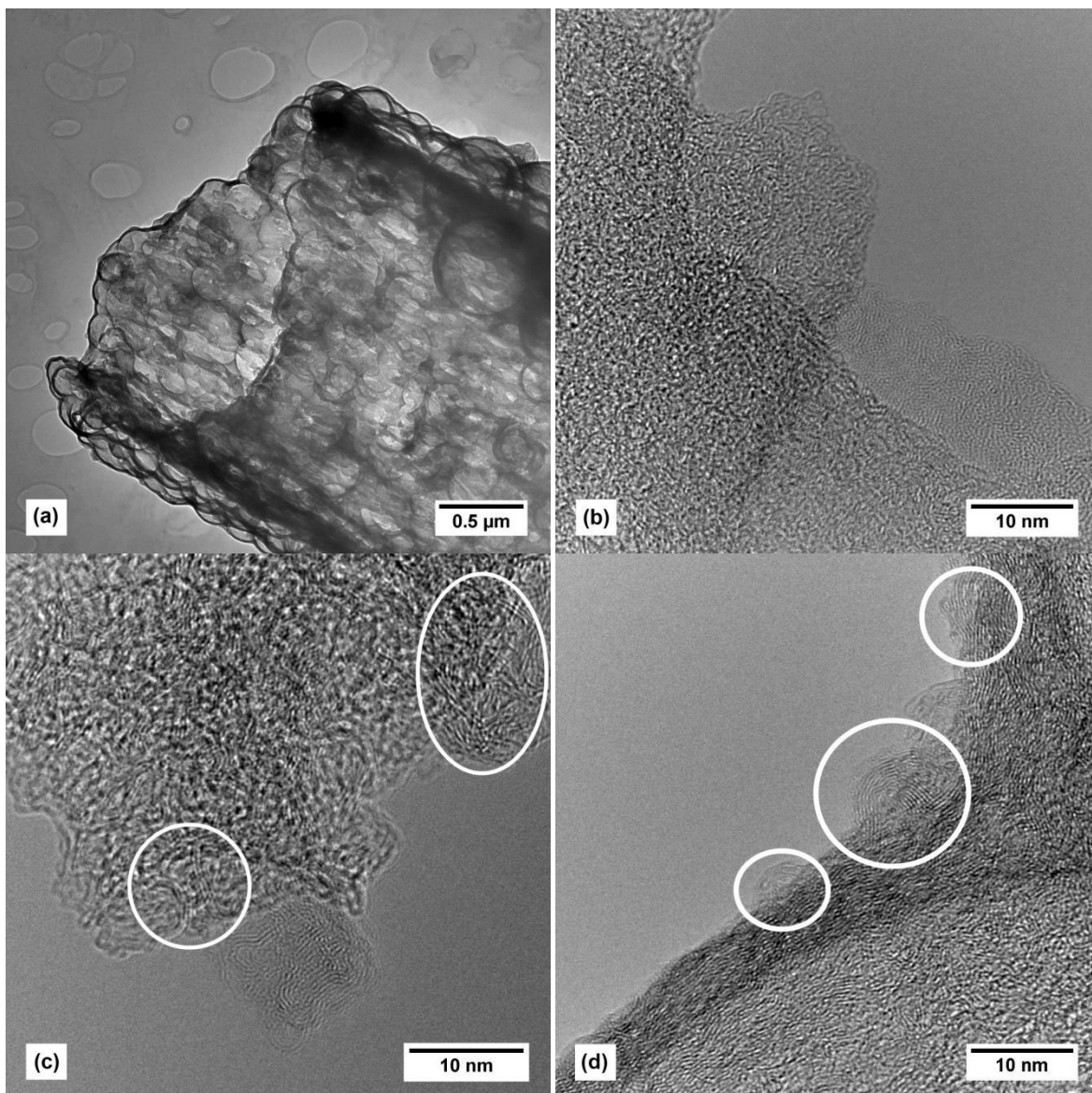


Abb. 56: TEM-Aufnahmen der Kohlenstoffröhren karbonisiert bei a,b) 950°C, c) 1300°C und d) 1600°C. (Fullerenartige Fragmente bzw. Schleifen sind mit weißen Kreisen markiert.)

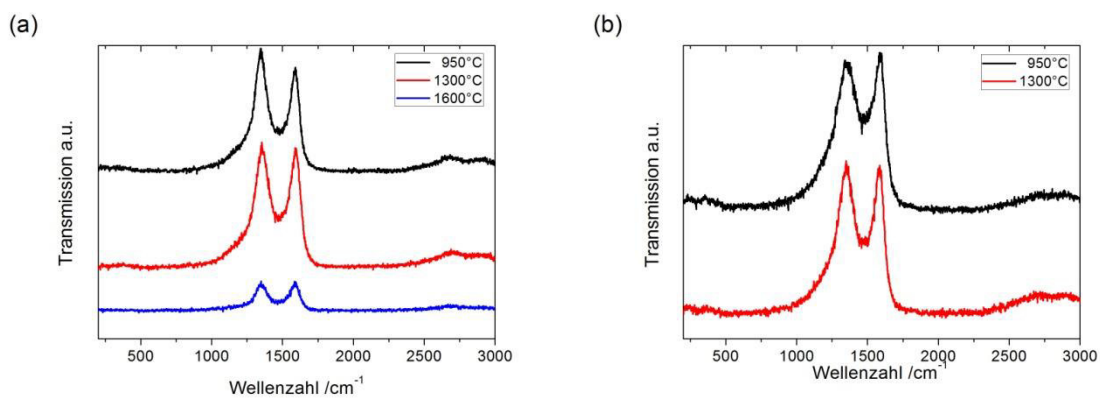


Abb. 57: Ramanspektren der a) Kohlenstoffröhren im Vergleich zu den b) Kohlenstofffasern karbonisiert bei 950°C (schwarz), 1300°C (rot), 1600°C (blau).

Tab. 13: Übersicht über die Raman spektroskopischen Ergebnisse in Abhängigkeit der Karbonisierungstemperatur der Kohlenstoffröhren und -fasern.

Material	Karbonisierungstemperatur /°C	Intensität D-Bande /a.u.	Intensität G-Bande /a.u.	D/G-Bandenverhältnis
C-Röhren	950°C	345	293	1,18
	1300°C	342	332	1,03
	1600°C	32	29	1,02
C-Fasern	950°C	321	336	0,96
	1300°C	326	317	1,03

Die Analyse der Kohlestoffröhren mittels Ramanspektroskopie zeigt eine Veränderung im Verhältnis der  $sp^3$ - zu  $sp^2$ -Zentren (Abb. 57, Tab. 13) in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei ist die D-Bande bei ca.  $1445\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für  $sp^3$ -gebundenen Kohlenstoff und die G-Bande bei etwa  $1588\text{ cm}^{-1}$  typisch für  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff. Der hohe Anteil von  $sp^3$ -Kohlenstoff spricht für ein Material mit vielen kleineren kristallinen Zonen. In diesem Fall sind  $sp^3$ -Zentren an den Ecken und den Kanten der  $sp^2$ -Schichten zu finden und damit für Defekte in der  $sp^2$ -Struktur verantwortlich. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Röhren auch nach einer Karbonisierung bei  $1600^\circ\text{C}$  noch röntgenamorph sind. Dies ist ebenso bei der Untersuchung mit der TEM-Methode der Fall. Die Intensität der G-Bande im Ramanexperiment steht für einen hohen Anteil an graphitartigem Kohlenstoff, der schichtartig aufgebaut ist und die Atome verschiedener Lagen in Wechselwirkung miteinander stehen. Diese Bandenverhältnisse sind charakteristisch für Glaskohlenstoffe erzeugt bei niedrigen Temperaturen [78].

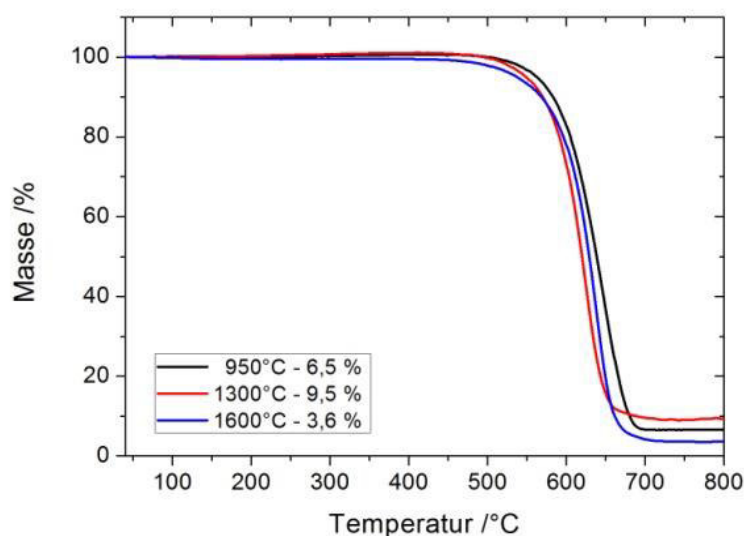


Abb. 58: Thermogravimetrie an Luft der Kohlenstoffröhren karbonisiert bei  $950^\circ\text{C}$  (schwarz),  $1300^\circ\text{C}$  (rot) und  $1600^\circ\text{C}$  (blau) mit den prozentualen Restmassen.

Nach einer Karbonisierung der PS-Fasern zu Kohlenstoffröhren bei 950°C sind im Material mehr  $sp^3$ - als  $sp^2$ -Zentren zu finden. Erhöht man diese Temperatur auf 1300°C nimmt der graphitische Anteil des Materials deutlich zu, da einige der  $sp^3$ -Zentren auf Defekte im graphitischen Material zurückgehen. Diese können bei höheren Temperaturen offensichtlich umgewandelt werden und es kommt zu einem Wachstum der fullerenartigen Zonen. Diese weisen einen höheren Anteil an  $sp^2$ -Kohlenstoff auf [78]. Dieser Effekt konnte schon in den TEM-Aufnahmen durch das Auftreten schleifenförmig angeordneter graphitischer Zonen beobachtet werden (Abb. 56). Im Vergleich dazu tritt bei den Kohlenstofffasern basierend auf gesponnenem Polyacrylnitril der gegenteilige Effekt auf. Diese bilden ebenfalls eine Form nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffs, der allerdings die spezifischen Eigenschaften von Glaskohlenstoff nicht aufweist (siehe Kap. 2.1.4).

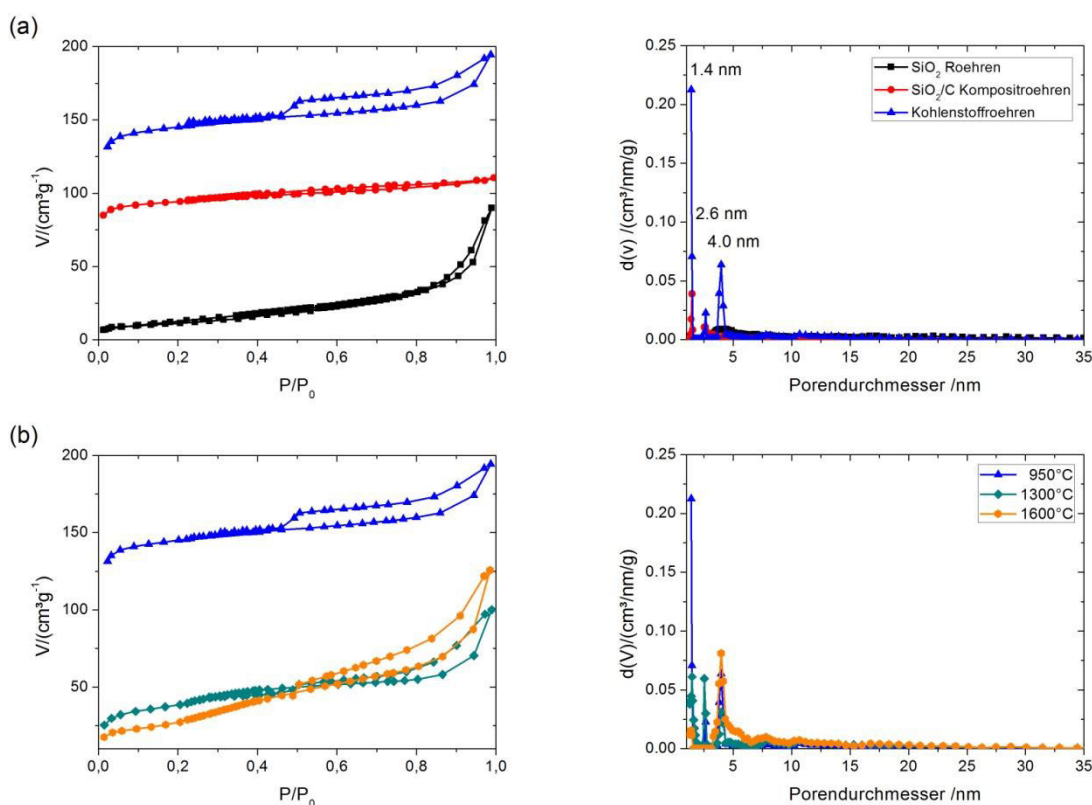


Abb. 59: Darstellung der  $N_2$ -Isothermen und Porenweitenverteilung nach DFT a) der SiO<sub>2</sub>-Röhren (schwarz), des Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Komposites (rot), der Kohlenstoffröhren karbonisiert bei 950°C und b) der Kohlenstoffröhren karbonisiert bei 950°C (blau), 1300°C (grün) und 1600°C (orange).

Zusätzlich zu TEM- und Ramanspektroskopie wurden thermogravimetrische Analysen der Kohlenstoffröhren (Abb. 58) durchgeführt, die bei verschiedenen Temperaturen karbonisiert wurden. Ab einer Temperatur von ca. 550°C wird nach einer einstufigen Zersetzung die keramische Restmasse erreicht. Diese hohe Verbrennungstemperatur und das Auftreten nur einer Stufe lassen darauf schließen, dass die Materialien in hohem Maße kristallin und der

Anteil an amorphem Kohlenstoff gering ist. Für amorphen Kohlenstoff wäre typischerweise eine deutliche Massenreduktion im Temperaturbereich von 300-400°C zu erwarten gewesen. Auffällig ist, dass das Kohlenstoffmaterial auch bei einer Temperatur von 800°C kein Totalabbau der gebildeten Kohlenstoffstrukturen eintritt. Als keramischer Rest verbleibt ein weißes Pulver mit einer Restmasse von 3,6 bis 9,5 wt.%. Die Analyse mittels EDX zeigt, dass es sich dabei um SiO<sub>2</sub> handelt. Dieses wird scheinbar bei der Prozessierung an einigen Stellen vollständig von Kohlenstoff umschlossen, so dass es durch die durchgeführte Nachbehandlung mit HF nicht mehr entfernt werden kann.

Tab. 14: Übersicht über die spezifische BET- und t-Plot-Oberfläche  $A_{\text{BET}}$  und  $A_{\text{t-Plot}}$ , das Porenvolumens bestimmt nach der DFT- und t-Plot-Methode  $V_{\text{DFT}}$  und  $V_{\text{t-Plot}}$ . (Die DFT-Kalkulation für SiO<sub>2</sub>/C-Komposit stellt eine Näherung auf der Basis eines reinen Kohlenstoffmaterials dar.)

Material	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2/\text{g}$	$A_{\text{t-Plot}} / \text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{DFT}} / \text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{t-Plot}} / \text{cm}^3/\text{g}$
SiO <sub>2</sub> Röhren	42	0	0,12	0
SiO <sub>2</sub> /C Röhren	360	310	(0,16)	0,13
C Röhren (950°C)	540	510	0,27	0,21
C Röhren (1300°C)	135	104	0,14	0,06
C Röhren (1600°C)	120	10	0,18	0
C Röhren (O <sub>2</sub> -Ätzung)	585	352	0,46	0,16

Nach der Karbonisierung des Polystyrols verändert sich die Charakteristik der N<sub>2</sub>-Adsorptionsisotherme deutlich im Vergleich zu den SiO<sub>2</sub> Röhren (Abb. 59a). Die Typ II Isotherme - typisch für ein gering poröses bzw. makroporöses Material - verändert sich zugunsten einer T-förmigen Gestalt im Falle des Komposites nach der Karbonisierung bei 950°C und der C-Röhren. Diese Isothermenform ist charakteristisch für ein mikroporöses Material. Bei den Kohlenstoffröhren tritt zudem eine Hysterese auf, die von zusätzlich vorhandenen Mesoporen verursacht wird. In der Porenweitenauftragung berechnet nach der DFT-Methode, sind Mesoporen mit einer geringen Porenweitenverteilung bei einem Durchmesser von 2,6 nm und 4,0 nm erkennbar. Vor der Entfernung der Siliziumdioxidschale sind diese nicht zugänglich für das Analytgas. Gleiches gilt für etwa 30% des Mikroporenvolumens bzw. der -oberfläche, wie die Anwendung der t-Plot-Methode zur Bestimmung der Mikroporenanteile zeigt (Tab. 14). Der Vergleich von BET zur t-Plot Methode der Kohlenstoffröhren zeigt, dass der Anteil der Mesoporen am Porenvolumen lediglich 22% und an der Oberfläche 6% beträgt.

Werden die Kohlenstoffröhren bei höheren Temperaturen karbonisiert, sinkt die spezifische BET-Oberfläche deutlich, was in dem deutlichen Rückgang der Mikroporosität begründet



liegt. Dafür nimmt der Anteil der Mesoporen schrittweise zu. Dies deckt sich mit den Beobachtungen, dass kommerzielle Glaskohlenstoffe, die bei niedrigen Temperaturen erzeugt wurden, in ihrer turbostratischen Matrix Mikroporen mit einer engen Porenweitenverteilung um einen 1 nm Durchmesser aufweisen [82]. Im Gegensatz dazu wird im Fall von Hochtemperaturkohlenstoff über Mesoporen von etwa 5 nm Durchmesser berichtet [78]. Dieser Unterschied kann auf die deutlichen größeren, von Fulleren abgeleiteten Substrukturen zurück geführt werden. Diese sind in der Lage größere Poren als Glaskohlenstoffe erzeugt bei niedrigen Temperaturen zu umschließen. Das weitere Wachstum dieser  $sp^2$ -Zonen verschließt zusätzlich die Mikroporen.

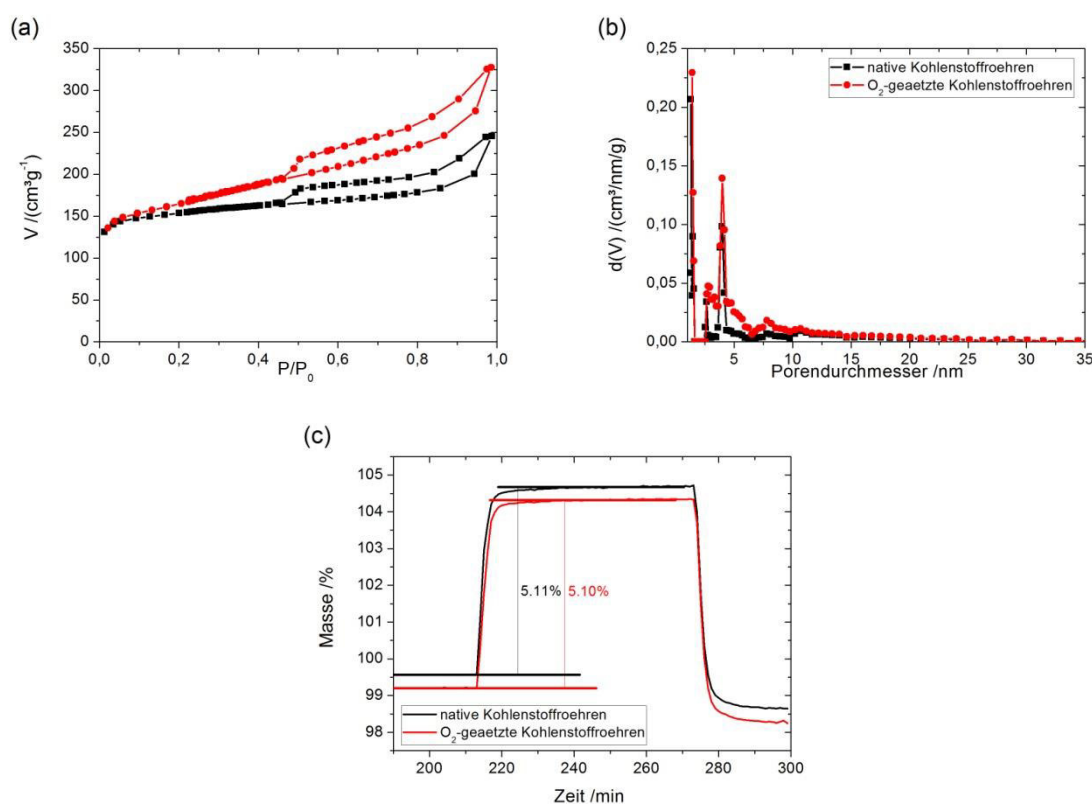


Abb. 60: Darstellung der a) N<sub>2</sub>-Isothermen, b) DFT-Porenweitenverteilung nach DFT und c) CO<sub>2</sub>-Adsorptionskurven der nativen und der O<sub>2</sub>-plasmageätzten Kohlenstoffröhren karbonisiert bei 950°C.

Von Kohlenstofffasern und Kohlenstoffnanoröhren (CNT, engl. *carbon nanotube*) ist bekannt, dass sich diese mit Hilfe von Ätzen mittels Sauerstoffplasma funktionalisieren lassen. Dabei werden verschiedene O<sub>2</sub>-Funktionalitäten auf der Kohlenstoffoberfläche gebildet und ein hydrophiler Charakter kann erzeugt werden [269][270]. Neben der veränderten Benetzbarkeit durch polare Lösungsmittel, wie Wasser oder Ethanol, werden die veränderten Eigenschaften besonders durch die Stickstoffadsorption deutlich (Abb. 60a,b; Tab. 14). Es zeigt sich ein Anstieg der spezifischen BET-Oberfläche von 540 auf 585 m<sup>2</sup>/g und des Anteils an Mesoporen von 0,06 auf 0,3 cm<sup>3</sup>/g, während der Anteil an Mikroporen an der Oberfläche

---

und am Porenvolumen sinkt. Vergleichbar zu CNT wird ein Teil der äußeren Oberfläche durch das Plasma abgetragen [271], was sich in diesem Fall in einer Aufweitung der Mikroporen bemerkbar macht. Eine morphologische Veränderung ist nicht erkennbar.

Zusätzlich wurde auch die Kohlenstoffdioxidadsorption der unbehandelten und der plasmageätzten Röhren unter Normaldruck untersucht (Abb. 60c, Tab. 14). Es ist bekannt, dass sich poröse Kohlenstoffmaterialien für die CO<sub>2</sub>-Speicherung eignen, insbesondere wenn sie über O<sub>2</sub>-Funktionalitäten verfügen [272][273]. Auf der Glaskohlenstoffoberfläche können 5,1 wt.% CO<sub>2</sub> adsorbiert werden, unabhängig von der Modifikation. Dieser Wert liegt im typischen Bereich für aktivierte Kohlenstoffmaterialien (engl. *activated carbons*) [272]-[274]. Es ist bekannt, dass bei Normaldruck die Gasadsorption vor allem in den Mikroporen stattfindet [274]. Deren Volumen ändert sich durch die Plasmaätzung nur in geringem Maße. Zudem scheinen die zusätzlichen Sauerstofffunktionalitäten offensichtlich keinen Einfluss auf die Gasadsorption zu haben. Diese werden demnach hauptsächlich in den Mesoporen gebildet. Ihr spezifischer Einfluss auf die Gasadsorption lässt sich aber nur bei höheren Gasdrücken verifizieren [274].



## 5.2 Templatgestützte Synthese von Siliziumcarbid Röhren

Eine Alternative zur Entfernung der Siliziumdioxidhülle zum Erhalt von Glaskohlenstoffröhren stellt die Kalzinierung der  $\text{SiO}_2$ -Kohlenstoff-Kompositröhren bei  $1300^\circ\text{C}$  unter Vakuum Bedingungen dar. In diesem Fall reagieren das  $\text{SiO}_2$  über die Zwischenstufe des  $\text{SiO}$  und der Kohlenstoff zu Siliziumcarbid nach der Reaktionsgleichung  $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}_2$  ab. Dabei dient die Kohlenstoffröhre nicht nur als Kohlenstoffquelle sondern auch als Templat für den Erhalt der Morphologie. Zunächst entsteht ein röhrenförmiges  $\text{SiC/C/SiO}_2$ -Hybridmaterial als Primärkomposit. Nach dem Entfernen des  $\text{SiO}_2$  mittels Flusssäure und des Kohlenstoffs durch Oxidation bei  $750^\circ\text{C}$  verbleiben röhrenförmige Produkte mit einer aufgerauten bzw. partikulären Oberfläche (Abb. 61a,b) mit einer Wandstärke von 170 nm. Eine Analyse mittels IR-Spektroskopie (Abb. 62a) zeigt aber neben der charakteristischen Si-C-Schwingung bei  $782\text{ cm}^{-1}$  zusätzlich die Bande für die Si-O-Streckschwingung bei  $1060\text{ cm}^{-1}$ . Daraus lässt sich schließen, dass noch Siliziumdioxidmaterial auf der Röhrenoberfläche vorhanden ist, das bei der ersten HF-Behandlung noch nicht entfernt wurde, da es durch Kohlenstoffschichten geschützt wurde. Durch Wiederholung der Ätzung lässt sich das noch verbliebene  $\text{SiO}_2$  entfernen, so dass die Si-O Bande vollständig verschwindet.

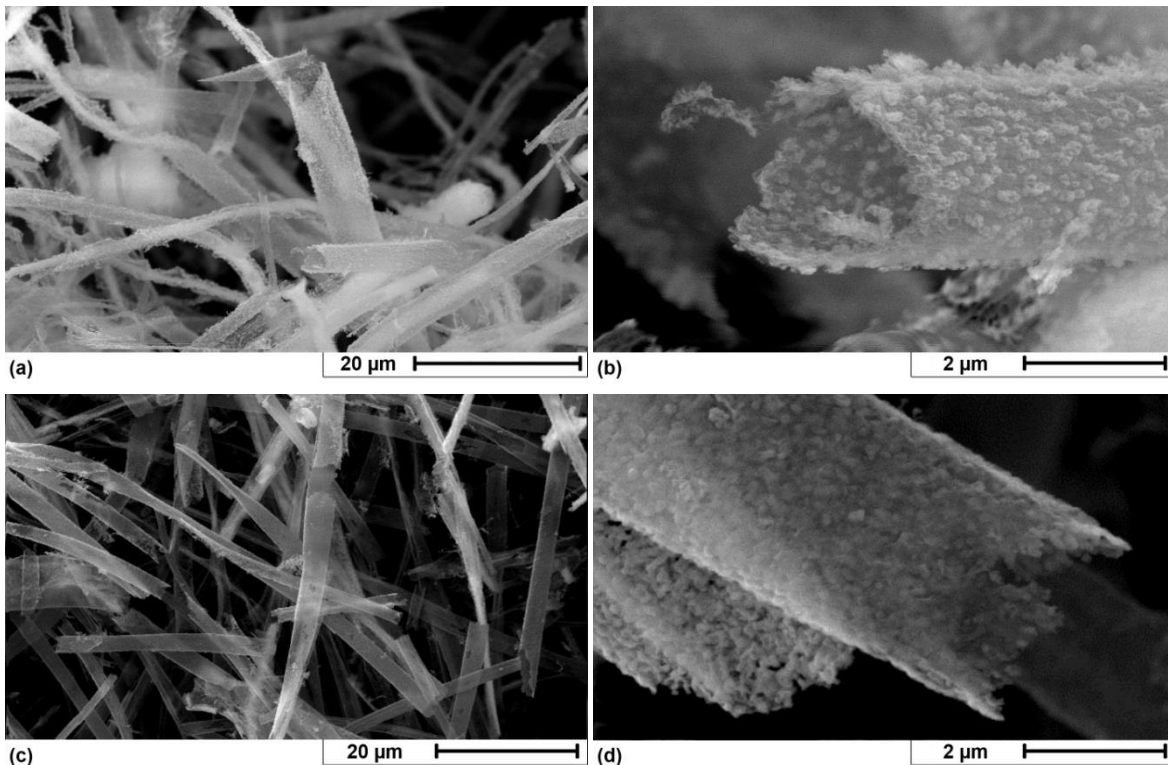


Abb. 61: SEM-Aufnahmen der Siliziumcarbidröhren nach der a,b) ersten bzw. c,d) zweiten Ätzung mit Fluorwasserstoffsäure.

Es verbleiben Siliziumcarbidröhren mit einer partikulären Wandstruktur. Die verringerte Wandstärke von 140 nm (Abb. 61c,d) entspricht nahezu dem Durchmesser der Größe der SiC-Partikel. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Röhrenwand aus einer Monolage von Partikeln gebildet wird, wie es auch bei den Siliziumdioxidröhren der Fall ist (Kap. 4.1.1). Der Röhrendurchmesser verbleibt im Vergleich zu den SiO<sub>2</sub>/C-Kompositröhren unverändert.

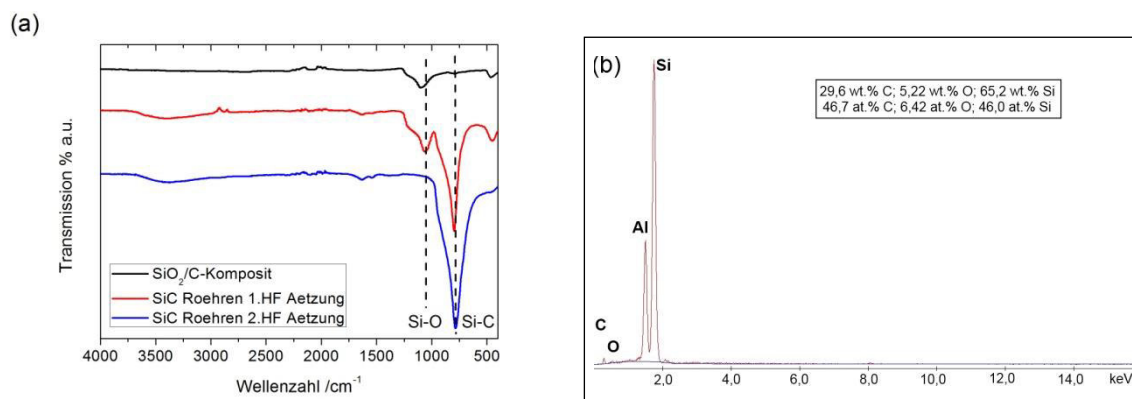


Abb. 62: a) IR-Spektren der Siliziumcarbidröhren nach der ersten (rot) und zwei HF-Ätzung im Vergleich zu den Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Kompositröhren. b) EDX Spektrum der SiC Röhren nach der zweiten HF-Ätzung.

Die EDX-Analyse der SiC-Röhren nach der zweiten HF-Ätzung zeigt (Abb. 62b), dass das Material vorwiegend aus den Elementen Silizium und Kohlenstoff im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 besteht. Zusätzlich liegen im Material 6,4 at.% Sauerstoff vor. Daher ist davon auszugehen, dass zusätzlich zum Siliziumcarbid noch nicht umgesetztes Siliziumdioxid vorliegt. Dieses kann offensichtlich durch die zweite HF-Ätzung nicht entfernt werden, da es in das SiC Material eingeschlossen ist. Ein analoger Effekt trat bei den Glaskohlenstoffröhren in Kap. 5.1.2 auf. Die Analyse der SiC Röhren mittels TEM zeigen zudem (Abb. 63), dass neben Siliziumcarbidkristalliten noch Schichten von Glaskohlenstoff vorhanden sind, die offensichtlich bei der Oxidation bei 750°C nicht zu CO<sub>2</sub> umgesetzt wurden. Die Analyse des SAED Beugungsexperimentes zeigt, dass es sich bei der entstehenden Siliziumcarbidphase um das hexagonale Moissanite (JCPDS-Nr. 22-1127, 4H) handelt. Die einzelnen Reflexionsringe lassen sich den Ebenen <101>, <102>, <110> und <114> zuordnen. Der Kohlenstoff und das Siliziumdioxid liegen in amorpher Form vor.

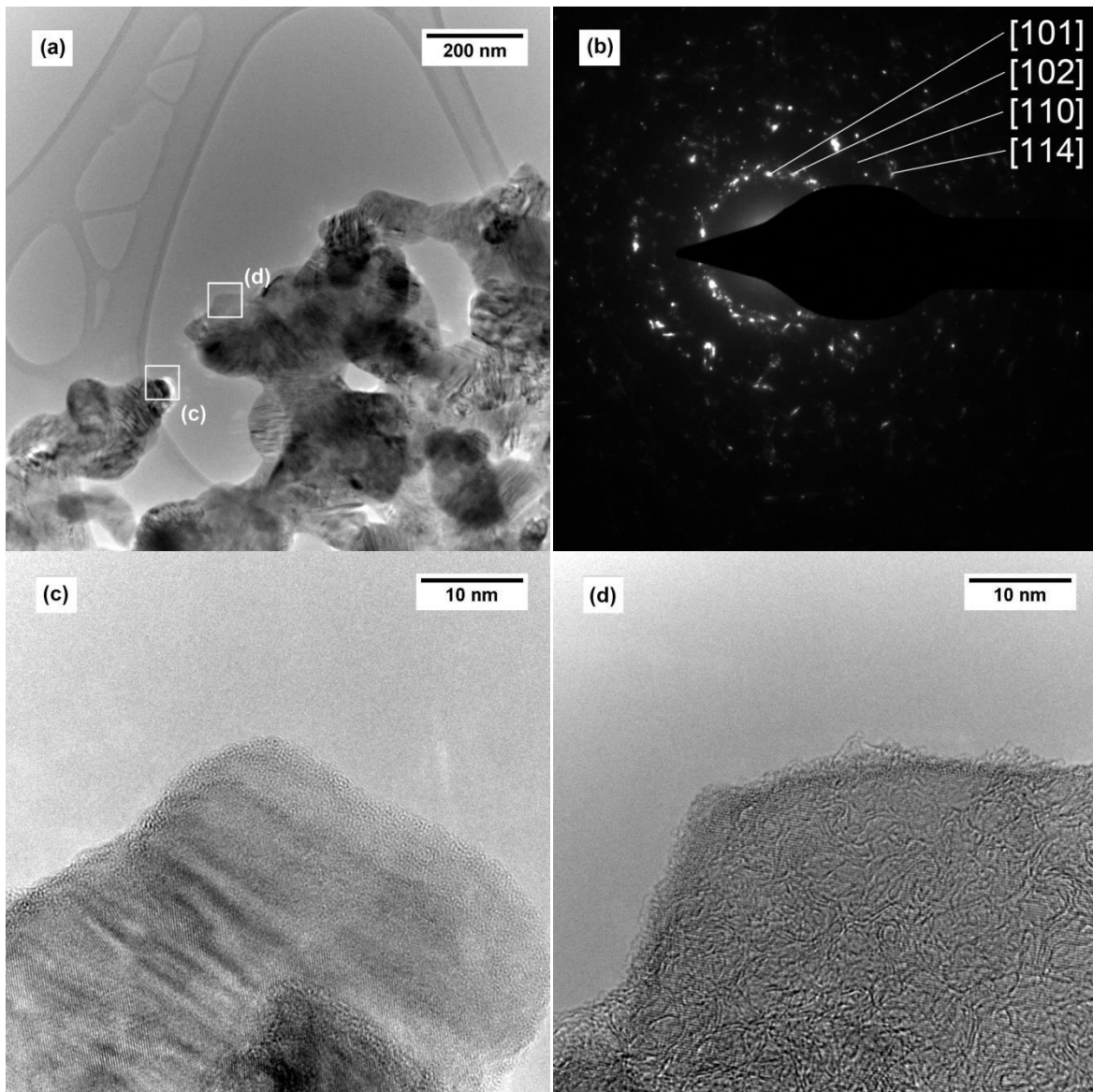
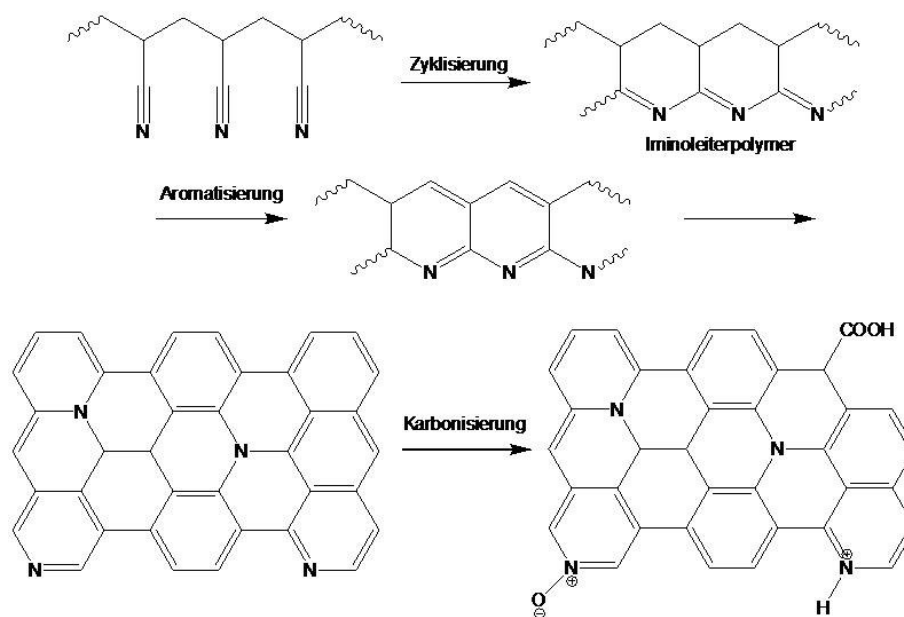


Abb. 63: TEM-Aufnahmen a) der Siliziumcarbidröhrenwand mit b) der SAED-Messung und höhere Vergrößerungen der markierten Bereiche: c) eines SiC Kristallits mit Netzebenen und d) einer Schicht Glaskohlenstoff.

### 5.3 Synthese von Kohlenstofffasern aus gesponnenen Polyacrylnitril

Zur Gewinnung von Kohlenstofffasern mussten die aus der DMF-Lösung gesponnen Polyacrylnitrilfasern in zwei Stufen prozessiert werden, damit die Morphologie erhalten bleibt. Im ersten Prozessschritt findet die Oxidation des Polymermaterials bei 250°C an Luft statt. Bei diesem Prozess kommt es zur Zyklisierung und Aromatisierung der Nitrilgruppen zum Imino-Leiterpolymer (Schema 19) [275].



Schema 19: Darstellung der Vernetzungsreaktionen von Polyacrylnitril mit abschließender Karbonisierung (nach [276]).

Dieser Prozess lässt sich mittels IR-Spektroskopie verfolgen (Abb. 64a). Die intensive Bande der PAN-Fasern bei  $2245\text{ cm}^{-1}$  zugehörig zur Streckschwingung der Nitrilgruppen verschwindet nach der Oxidation genauso wie die Schwingungen bei  $2941\text{ cm}^{-1}$  und  $1451\text{ cm}^{-1}$  verursacht durch die Methylengruppen. Dafür treten breite Banden bei  $3351\text{ cm}^{-1}$  (NH- und OH-Valenzschwingung) und  $1537\text{ cm}^{-1}$  (C=N- bzw. C=C-Valenzschwingung) in Erscheinung, die für die Bildung von Iminen und konjugierten zyklischen Systemen zu erwarten sind. Damit kann von einer zumindest teilweisen Zyklisierung und Aromatisierung des PAN unter Bildung von heterozyklischen Strukturen ausgegangen werden [277]. Optisch gehen diese chemischen Veränderungen mit einer deutlichen Verfärbung der Fasern von weiß nach intensiv gelb-braun einher, welche auf die elektronische Anregbarkeit der entstandenen konjugierten Systeme zurück zu führen ist [275]. Die bei  $1731\text{ cm}^{-1}$  auftretende Bande ist einer C=O-Schwingung zu zuordnen, die von Additiven wie Acrylsäuremethylester verursacht wird, die bei der kommerziellen Polyacrylnitrilsynthese eingesetzt werden. Ihre Intensität nimmt durch Oxidation stark ab und ist nach diesem Prozess nur noch als Schulter



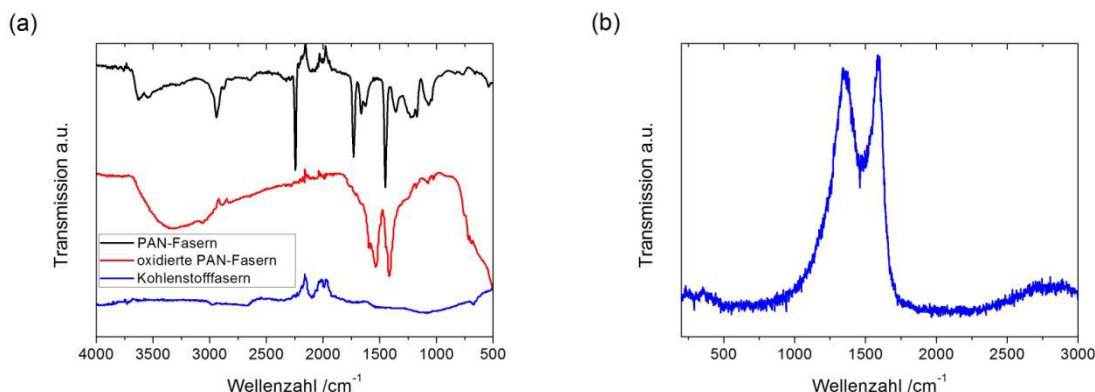


Abb. 64: Darstellung der a) IR-Spektren der PAN- (schwarz), der bei 250°C oxidierten PAN- (rot), der Kohlenstofffasern karbonisiert bei 950°C (blau) und b) Raman-Spektrum der Kohlenstofffasern.

erkennbar als Hinweis darauf, dass neue Carbonylgruppen gebildet werden [277]-[279]. Diese Annahme wird durch die breite Bande bei  $1417\text{ cm}^{-1}$  gestützt, die typisch für OH-Deformationsschwingungen ist.

Die Reduktion des Faserdurchmessers ist unabhängig von der Faserdicke der gesponnenen PAN-Faser vergleichsweise gering (Tab. 15, Abb. 65a,b), da die Zyklisierung und Aromatisierung vorwiegend über Vernetzungsreaktionen abläuft. Zusätzlich können aber auch niedermolekulare Substanzen abgespalten werden, was mit einem Masseverlust und der Schrumpfung der gesponnenen Faservliese verbunden ist. Bei den Hauptzersetzungsprodukten handelt es sich um Ammoniak, Cyanwasserstoff, Wasser, Kohlenstoffmonooxid und -dioxid [275]. Deren Bildung findet meist ab einer Temperatur von 200°C statt und ihr Anteil an der PAN-Pyrolyse nimmt mit steigender Temperatur zu.

Tab. 15: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers der gesponnenen PAN-Fasern  $d_{\text{PAN-Faser}}$ , der oxidierten Fasern bei 250°C  $d_{\text{ox. Faser}}$  und der karbonisierten Fasern  $d_{\text{karbon. Faser}}$  bei 950°C mit Standardabweichung  $\sigma$  in Abhängigkeit von der PAN-Konzentration der Spinnlösung  $c_{\text{PAN}}$ .

$c_{\text{PAN}}$ /wt%	$d_{\text{PAN-Faser}}$ /μm	$\sigma_{\text{PAN-Faser}}$ /μm	$d_{\text{ox. Faser}}$ /μm	$\sigma_{\text{ox. Faser}}$ /μm	$d_{\text{karbon. Faser}}$ /μm	$\sigma_{\text{karbon. Faser}}$ /μm
11	0,11	0,03	0,11	0,02	0,10	0,02
13	0,36	0,10	0,31	0,03	0,26	0,06
14	0,53	0,14	0,51	0,08	0,23	0,04

Bei dem zweiten Prozessierungsschritt – der Karbonisierung – werden die vorbehandelten Faservliese unter Inertgasatmosphäre aufgeheizt und es kommt zu einer Farbveränderung von braun nach schwarz indikativ dafür, dass am Ende des Prozesses ein vorwiegend kohlenstoffhaltiges Material vorliegt. Bei diesem werden zunächst die bereits bestehenden aromatischen Bereiche weiter kondensiert und es bilden sich ausgedehnte  $\pi\pi$ -Systeme aromatischer Nitrile [279]. Zudem werden weitere niedermolekulare Verbindungen

abgespalten, was zu einer deutlichen Reduktion der Faserdurchmesser im Vergleich zur oxidierten PAN-Faser führt (Tab. 15, Abb. 65b,c) [114]. Ab einer Temperatur von 850°C kann eine deutliche Reduktion des Stickstoffgehaltes beobachtet werden [115], was sich u.a. darin widerspiegelt, dass im IR-Spektrum der Kohlenstofffasern (Abb. 64a) keine stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen mehr nachgewiesen werden können. Dafür zeigt das Ramanspektrum (Abb. 64b) eine deutlich ausgeprägte G-Bande bei 1592 cm<sup>-1</sup> verursacht durch die entstandenen graphitischen Zonen und eine D-Bande bei 1355 cm<sup>-1</sup> für deren Defektstellen bzw. für die amorphen Bereiche des Kohlenstoffmaterials.

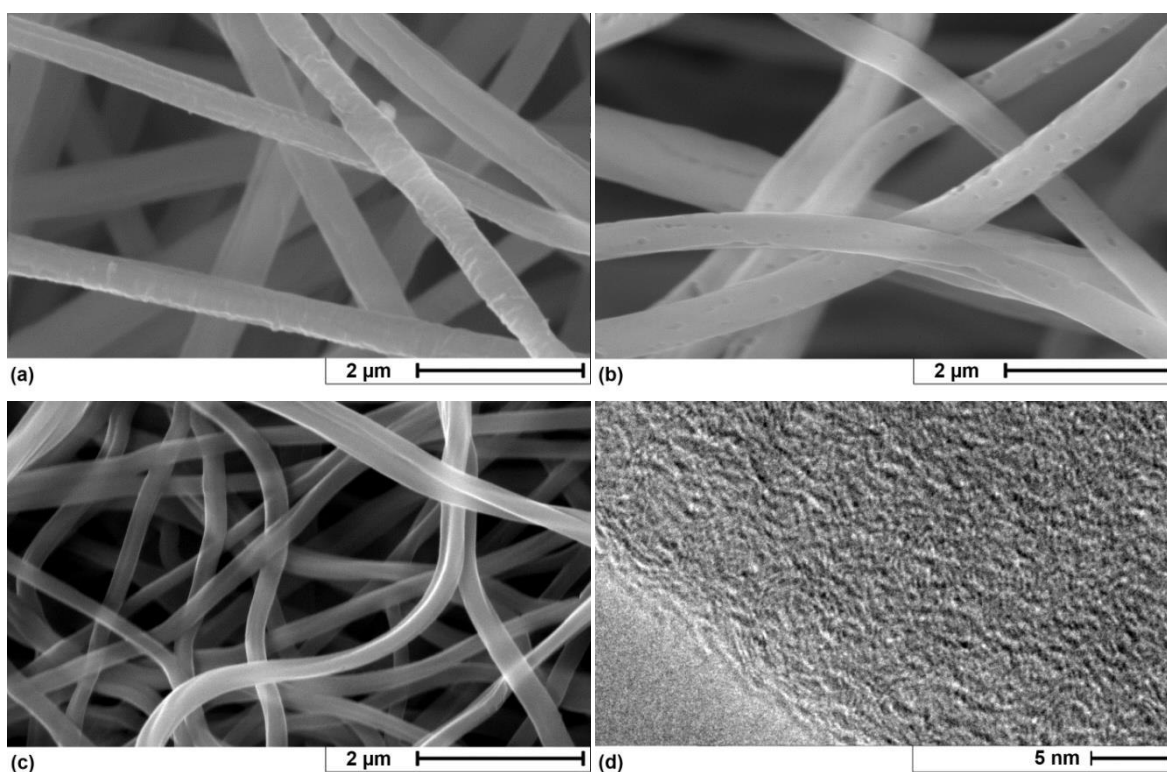


Abb. 65: SEM-Aufnahmen der aus einer 14 wt.% Lösung gesponnenen PAN-Fasern a) direkt nach dem Verspinnen, b) nach der Oxidation bei 250°C, c) nach der Karbonisierung bei 950°C und d) TEM-Aufnahme der in c) dargestellten Fasern.

In den TEM-Analysen der karbonisierten PAN-Fasern werden schmale kristalline graphitische Zonen sichtbar (Abb. 65d). Es ist bekannt, dass auf PAN basierende Kohlenstofffasern nur mit Kristallitlängen von 4-10 nm in der a-Richtung erzeugt werden können [280]. Das Model von Crawford und Johnson [92] (siehe Kap. 2.1.4, Abb. 5) geht davon aus, dass es sich um eine nicht korrelierte Anordnung von flachen oder gewellten graphitischen Schichten handelt, deren a-b Ebenen mehr oder minder parallel zur Faserachse verlaufen und ausgedehnte Fehlstellen erzeugt durch fullerenartige Zone umschließen.



---

## 5.4 Modifikation der Kohlenstoffmaterialien mit Metalloxidpartikeln

---

Um eine mit Metalloxidpartikeln modifizierte Oberfläche der Kohlenstoffröhren zu erhalten, lassen sich zwei verschiedene Synthesewege beschreiten. Bei der ersten Variante werden Oxidvorläufer auf die Polymerfasern aufgebracht und die Karbonisierung des Komposites durchgeführt. Dies ermöglicht insbesondere bei den Polystyrolfasern einen engen Kontakt zwischen Kohlenstoff und Metalloxid, da das Polystyrol während der Karbonisierung flüssig wird. Nachteilig ist, dass Phasenumwandlungen und Schmelzpunkte der Metalloxide die Karbonisierungstemperatur begrenzen. Zudem kann die Polarität verschiedener Polymere unterschiedlich sein, wie es bei Polystyrol, welches hydrophob ist, und dem hydrophilen Polyacrylnitril der Fall ist. Alternativ dazu lassen sich als zweiter Weg die bereits karbonisierten Materialien mit Partikel versehen. Da die Karbonisierung des Kohlenstoffs und die Kristallisation der Metalloxide zwei getrennte Prozessschritte sind, lassen sich diese unabhängig einstellen und anpassen. Das nach der Karbonisierung erhaltene Kohlenstoffmaterial ist unabhängig von der vorhandenen Quelle hydrophob und es können durch das Ätzen im Sauerstoffplasma hydrophile Gruppen auf der Oberfläche erzeugt werden (wie im Kap. 5.1.2 gezeigt). Von Nachteil kann der geringere Kontakt von Kohlenstoffoberfläche und Metalloxidpartikeln sein, worauf sich letztere leichter bei der Anwendung von der Oberfläche lösen. Aufgebracht werden die Partikel über den in Kap. 4.1.2 verwendeten Sprühprozess, da mit diesem ein hohes Maß an Bedeckung der dort ausgewählten Substrate möglich war.

---

### 5.4.1 Aufsprühen von Metallsalzlösungen auf Polymerfasern

---

Nach dem Aufsprühen der  $\text{TiCl}_4$ -,  $\text{VO}_2$ - bzw.  $\text{ZrOCl}_2$ -Vorläuferlösungen auf die Polymerfasern und anschließender Karbonisierung zum  $\text{MO}_x/\text{C}$ -Komposit zeigt sich ein vergleichbares Bild für die verschiedenen Kompositen (Abb. 66). Erkennbar sind kompakte Fasernetze mit zusätzlichem Material zwischen den einzelnen Fasern, unabhängig ob als Polymer Polyacrylnitril oder Polystyrol gewählt wurde. Damit konnte die gewünschte Röhrenstruktur ausgehend von PS mit dieser Methode nicht erhalten werden. Die Packung der entstehenden Oxidpartikel scheint nicht dicht genug zu sein, um ob die Abformung einer Hohlstruktur zu ermöglichen.

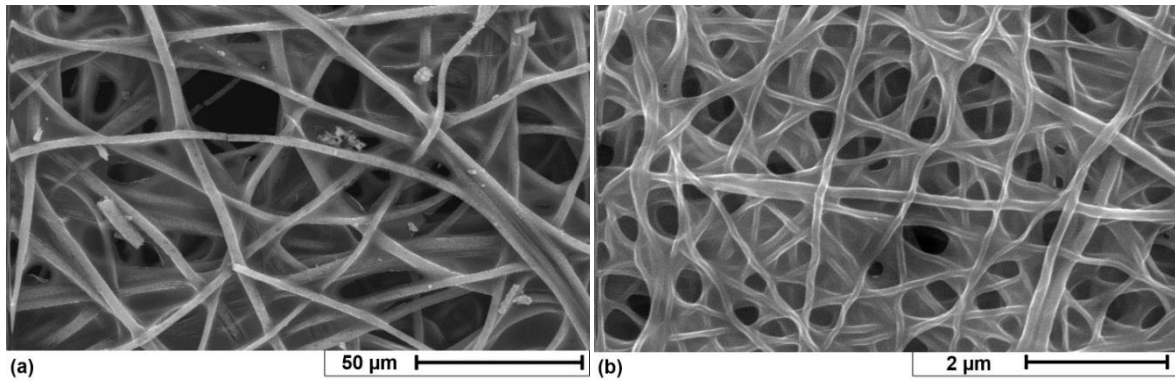


Abb. 66: SEM-Aufnahmen der mit  $\text{VO}_x$ -Lösung besprühten und karbonisierten a) PS- und b) PAN-Fasern.

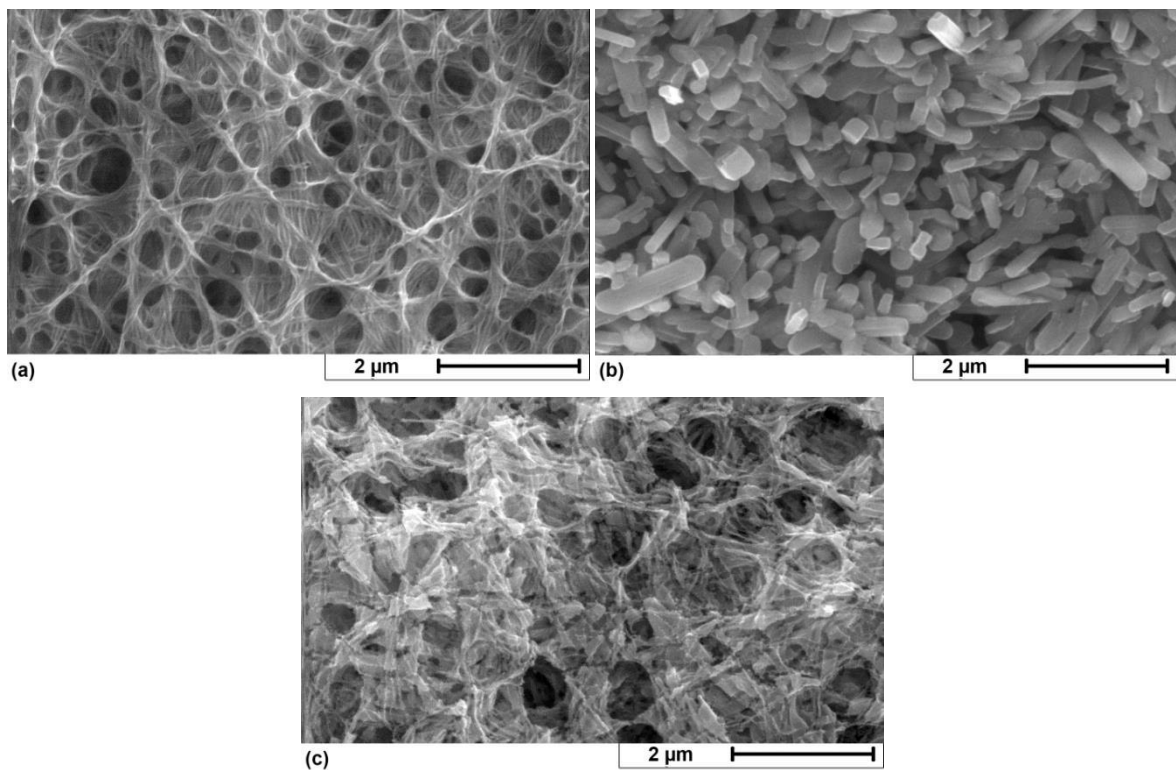


Abb. 67: SEM-Aufnahmen der strukturierten Metalloxide entstanden durch das Besprühen von PAN-Faservliesen mit a)  $\text{TiO}_2$ -Sol, b)  $\text{VO}_x$ -Lösung und c)  $\text{ZrO}_2$ -Sol nach abschließender Kalzinierung an Luft.

Um die Verteilung der Metalloxidpartikel auf den Kohlenstofffasern ermitteln zu können, wurden die Materialien an Luft kalzinert, anstatt sie unter Inertgasbedingungen zu karbonisieren, und die entstehenden Strukturen mit den  $\text{MO}_x$ /Kohlenstoff-Kompositen verglichen (Abb. 67). Nach dieser Prozessierung unterscheiden sich die Strukturen der verschiedenen Metalloxide deutlich voneinander. Es zeigt sich, dass  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  die Fasern des PAN-Vlieses abformen (Abb. 67a,c).

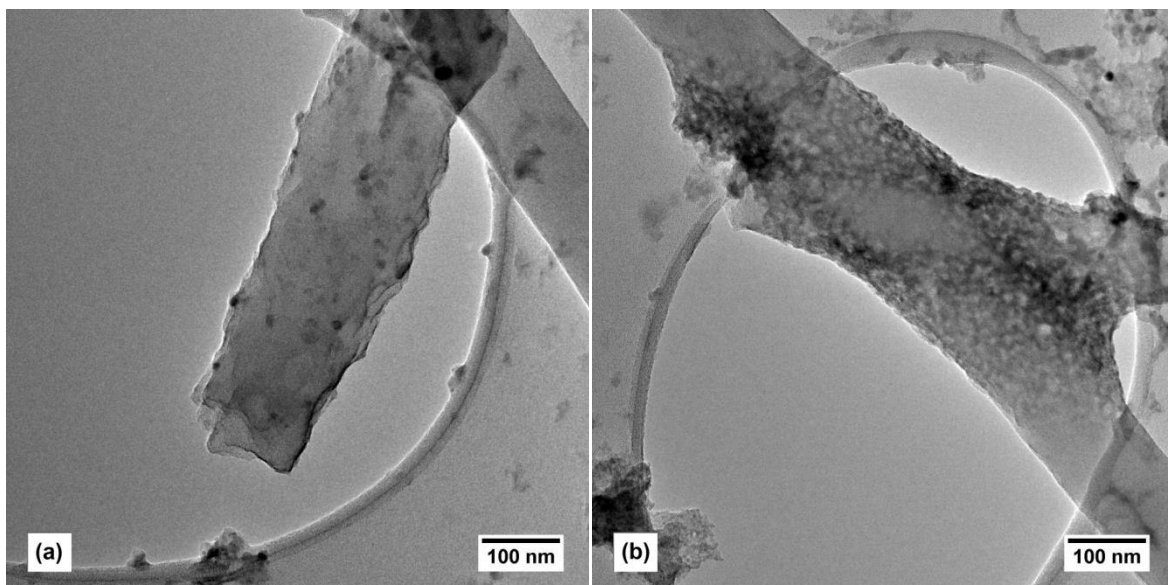


Abb. 68: TEM-Aufnahmen a) der Oberfläche einer einzelnen  $\text{VO}_x$ /Kohlenstofffaser und b) dem Kreuzungspunkt zweier besprühten Fasern.

Allerdings weisen die Oxidröhren Risse entlang ihrer Längsachse auf, während die Bereiche zwischen den einzelnen Hohlfasern mit Material gefüllt sind. Durch den Sprühvorgang werden also weniger die Fasern benetzt, sondern vorwiegend die Faserzwischenräume durch die Oberflächenspannung gefüllt. Bei der Oxidation der  $\text{VOSO}_4/\text{PS}$ - und  $\text{VOSO}_4/\text{PAN}$ -Kompositen bilden sich so große  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristallite (Abb. 67b), so dass die Morphologie vollkommen verloren geht und keinerlei Aussagen über die Faserbenetzung möglich sind. Daher wurden die  $\text{VO}_x$ /Kohlenstofffasern mittels TEM untersucht und es konnte ein vergleichbares Verhalten wie bei den  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Kompositen festgestellt werden. Während die Faseroberfläche (Abb. 68a) nur in geringem Maße mit Partikeln bedeckt ist, ist an Überschneidungspunkten von zwei Fasern und deren Zwischenräumen eine hohe Bedeckung erkennbar (Abb. 68b).

Nach der Prozessierung der Komposite basierend auf den Polystyrolfasern zeigt sich kein einheitliches Bild für die verschiedenen Metalloxide (Abb. 69). Nach der Oxidation des Titandioxidmaterials bleiben die kompakten Faserstrukturen bestehen, während bei Vanadium- und Zirkoniumdioxid Hohlfaserstrukturen erkennbar sind. Vergleichbar zu den Materialien basierend auf PAN-Fasern sind die zurückbleibenden Röhrenstrukturen aufgerissen und die Zwischenräume mit Oxidmaterial gefüllt. Im Falle von  $\text{ZrO}_2$  lassen sich kaum noch einzelne Faserstränge erkennen. Man kann davon ausgehen, dass die Füllung der Faserzwischenräume wie bei den Polyacrylnitrilfasern stark gegenüber der Benetzung

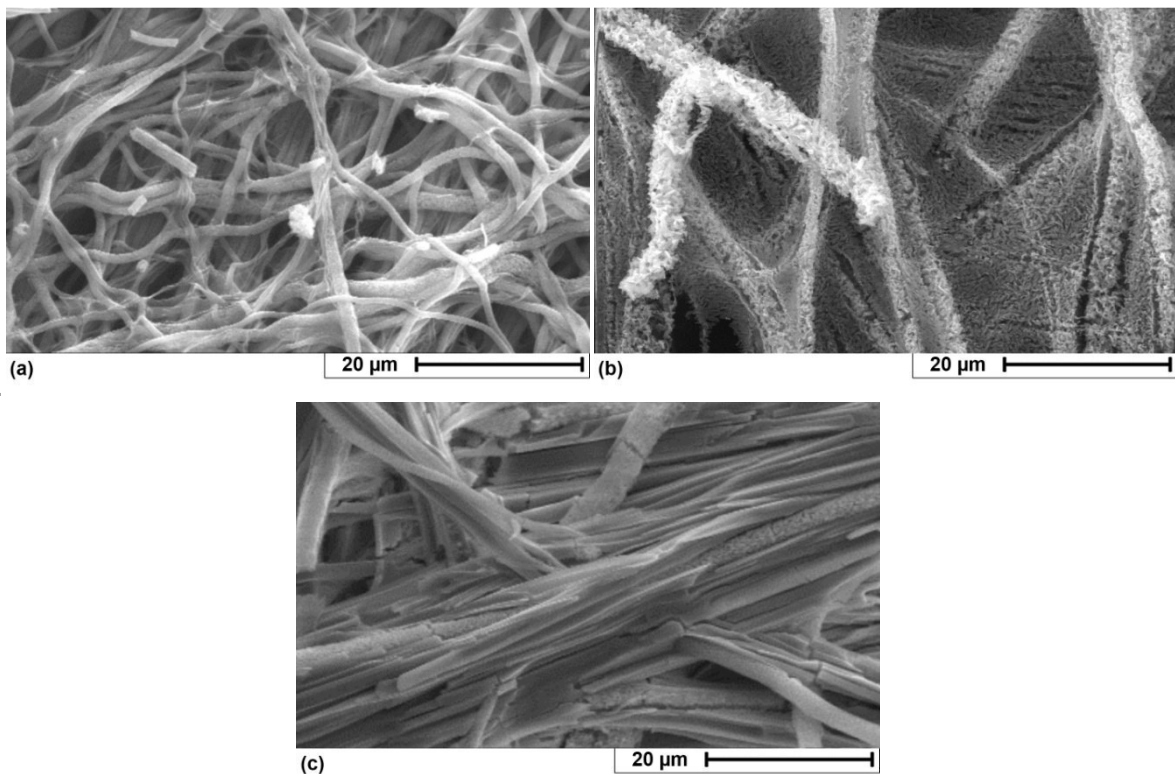


Abb. 69: SEM-Aufnahmen der mit a) TiO<sub>2</sub>-Sol, b) VO<sub>x</sub>-Lösung und c) ZrO<sub>2</sub>-Sol besprühten und karbonisierten PS-Fasern.

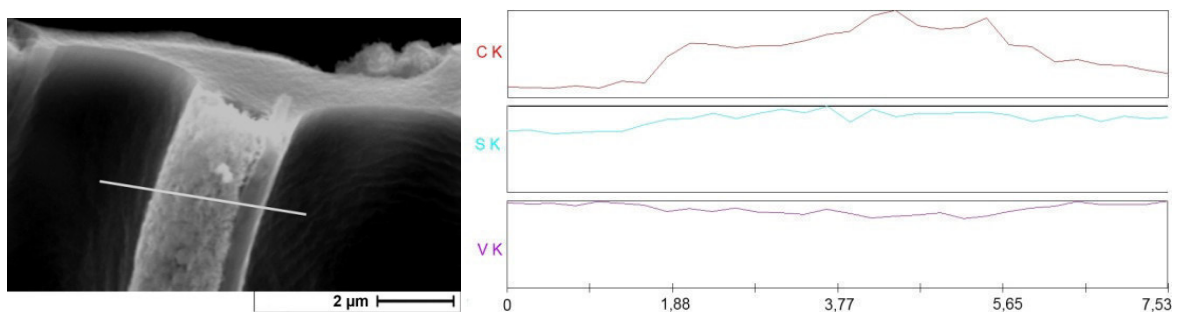


Abb. 70: EDX-Linienscan einer mit VO<sub>x</sub>-Lösung besprühten und karbonisierten Polystyrolfaser.

der Fasern bevorzugt ist. Ebenfalls vergleichbar ist die Ausbildung großer Kristallite von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach dem Oxidationsprozess.

Um sicherzustellen, dass die Füllung der Zwischenräume zwischen den Polystyrolfasern nicht eine Folge der Karbonisierung und damit des flüssigen Zwischenproduktes des Polystyrols ist, wurden die MO<sub>x</sub>/Kohlenstoffkomposite mittels EDX-Linescan untersucht (Abb. 70, exemplarisch gezeigt für VO<sub>x</sub>/Kohlenstoffkomposit). In der dazugehörigen mikroskopischen Aufnahme sind deutlich die kompakte Faser im Zentrum des Bildes und angrenzend der gefüllte Faserzwischenraum zu erkennen. Vergleicht man dies mit dem Konzentrationsgehalt der einzelnen Elemente wird deutlich, dass Kohlenstoff lediglich im Bereich der Faser zu finden ist und der Gehalt im Bereich des Zwischenraumes wieder auf



die Basislinie absinkt. Der Gehalt an Vanadium ist hingegen nahezu konstant und sinkt sogar leicht im Bereich der Faser. Zudem zeigt die Analyse, dass noch Schwefel vermutlich aus  $\text{VOSO}_4$  im Komposit vorhanden ist und dieser während der Prozessführung nicht vollständig in  $\text{SO}_2$  umgesetzt wurde.

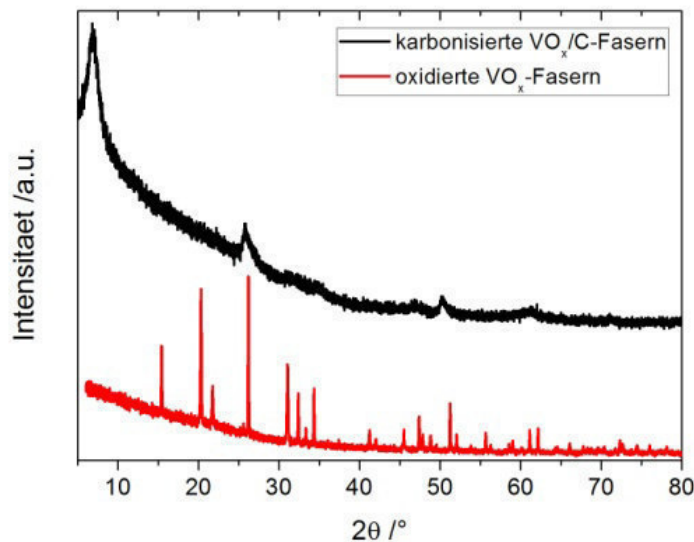


Abb. 71: Röntgendiffraktogramme der karbonisierten  $\text{VO}_x$ -Fasern (schwarz) im Vergleich zu den oxidierten  $\text{VO}_x$ -Fasern in Form des orthorhombischen Vanadiumpentoxid (rot).

Um die deutlichen Unterschiede der  $\text{VO}_x$ -Kristallite nach der Prozessierung unter Inertgasatmosphäre im Vergleich zu den aeroben Bedingungen zu erklären, wurden von diesen Materialien Röntgendiffraktogramme aufgenommen und verglichen (Abb. 71). Dabei zeigt sich deutlich, dass bei der Karbonisierung deutlich kleinere Kristallite entstehen als bei der Oxidation. Dabei kann nur für letzteres die entstehende Phase von orthorhombischen Vanadiumpentoxid (JCPDS Nr. 77-2418) für die oxidierten Fasern sicher bestimmt werden, da nach der Karbonisierung die Reflexe sich nicht eindeutig vom Untergrund unterscheiden lassen. Die Lage der sichtbaren Reflexe deutet daraufhin, dass es sich um eine Phase des Vanadiumoxidhydrates handeln könnte (JCPDS Nr. 25-1006), welche auch im Zusammenhang mit den  $\text{VO}_x/\text{C}$ -Röhren durch direkten Aufbringen des Vorläufers auf das Kohlenstoffsubstrat nachgewiesen werden konnte (Kap. 5.4.2, Abb. 74).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Aufsprühen auf die gewählten Polymerfasern sich nicht eignet um Kohlenstoffröhren zu erzeugen, deren Oberfläche mit Metalloxidpartikel belegt ist. Unabhängig vom hydrophilen (bzw. hydrophoben) Charakter der Fasern werden bevorzugt die Zwischenräume gefüllt und nicht die Faseroberfläche benetzt. Zudem entstehen grundsätzlich kompakte Faserstrukturen, deren Fasern nicht getrennt voneinander vorliegen.

## 5.4.2 Aufsprühen von Metallsalzlösungen auf Kohlenstoffröhren und -fasern

Nach dem Aufsprühen der Metallsalzlösungen der gewählten Metalle Titan, Vanadium und Zirkonium auf die Kohlenstoffröhren und -fasern und anschließender Kalzinierung unter Inertgasatmosphäre ist optisch kein deutlicher Unterschied zu den nicht besprühten Materialien erkennbar (Abb. 72). Lediglich im Fall des aufgesprühten Vanadiumoxids ist eine deutliche Veränderung bzw. Aufrauung der Röhrenoberfläche erkennbar (Abb. 72b).

Tab. 16: Zusammensetzung der  $\text{MO}_x$ /Kohlenstoff-Komposite bezogen auf den Gehalt an den Elementen C, O, M (und zusätzlich S für die  $\text{VO}_x$ -Komposite) und die spezifische BET-Oberfläche der Materialien.

Komposit	M /wt.%	M /at.%	C /wt.%	C /at.%	$A_{\text{BET}}$ /m <sup>2</sup> /g
TiO <sub>2</sub> /C-Röhren	17,2	5,5	61,5	73,7	207
TiO <sub>2</sub> /C-Fasern	27,3	9,1	56,2	74,1	115
VO <sub>x</sub> /C-Röhren	23,1	7,2	63,3	59,9	229
VO <sub>x</sub> /C-Fasern	33,7	12,3	39,0	55,4	57
ZrO <sub>2</sub> /C-Röhren	16,8	2,7	71,7	86,9	327
ZrO <sub>2</sub> /C-Fasern	18,7	3,0	73,6	89,9	167

Daher wurde für alle Komposite die elementare Zusammensetzung ermittelt (Tab. 16) und von den  $\text{MO}_x$ /Kohlenstoffröhren-Kompositen EDX-Linienscans durchgeführt, um zusätzlich die Verteilung der einzelnen Elemente zu ermitteln (Abb. 73, am Beispiel von den  $\text{VO}_x$ /Kohlenstoffröhren). Es zeigt sich, dass die höchste atomare Beladung mit Vanadiumoxid erzielt werden kann und dass auf die Kohlenstofffasern stets mehr Metalloxid aufgebracht werden kann als auf die Kohlenstoffröhren. Unabhängig vom Grad der Beladung ist die Bedeckung der Kohlenstoffoberfläche mit dem Metalloxid gleichmäßig. Daraus folgt, dass sich dünnere Schichten von TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> im Vergleich zum Vanadiumoxid ausbilden. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass sich bei letzteren die Oberflächenbeschaffenheit verändert (Abb. 72b). Zusätzlich wurde bei den  $\text{VO}_x$ /C-Kompositen der Gehalt an nach der Karbonisierung verbliebenem Schwefel bestimmt. Es zeigt sich, dass dieser mit 0,3 wt.% (0,2 at.%) für die Kohlenstoffröhren und 0,2 wt.% (0,1 at.%) für die Kohlenstofffasern in der gleichen Größenordnung liegt, wie bei den besprühten Siliziumdioxidfasern mit 0,3 wt.% (0,2 at.% gegenüber V, Si, O).



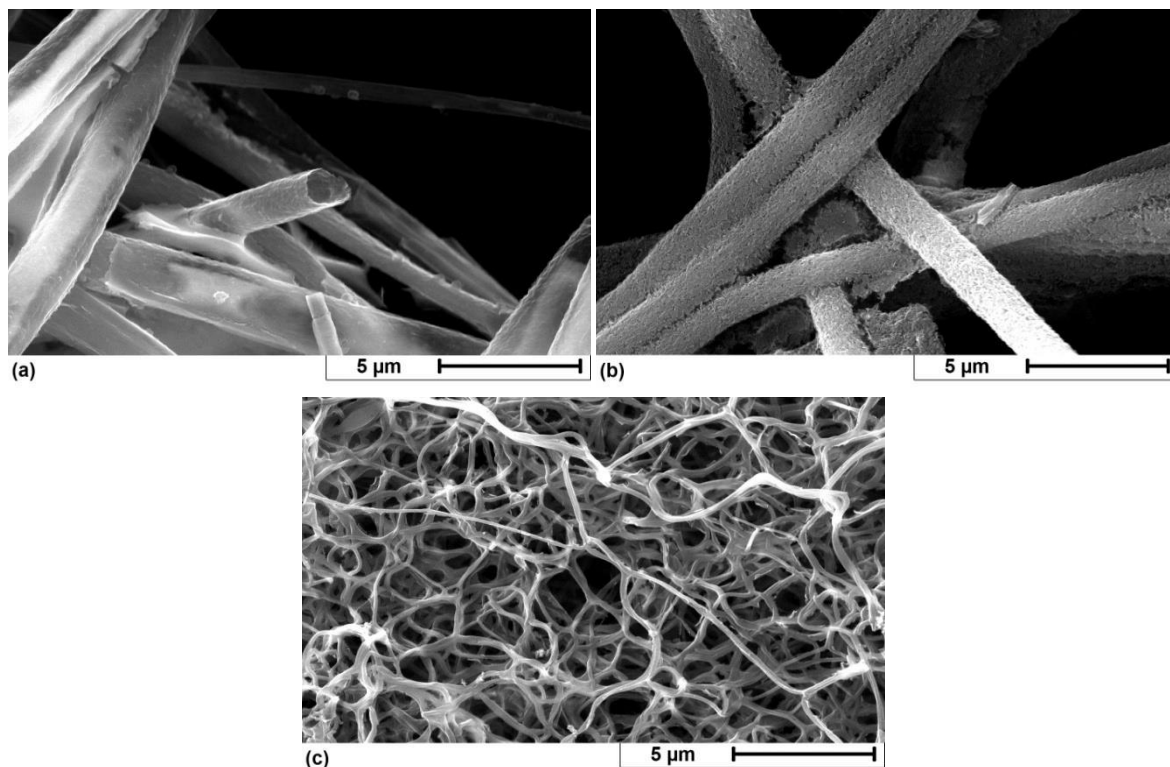


Abb. 72: SEM-Aufnahmen der a) TiO<sub>2</sub>- b) VO<sub>x</sub>-Kohlenstoffröhren und c) TiO<sub>2</sub>-Kohlenstofffasern.

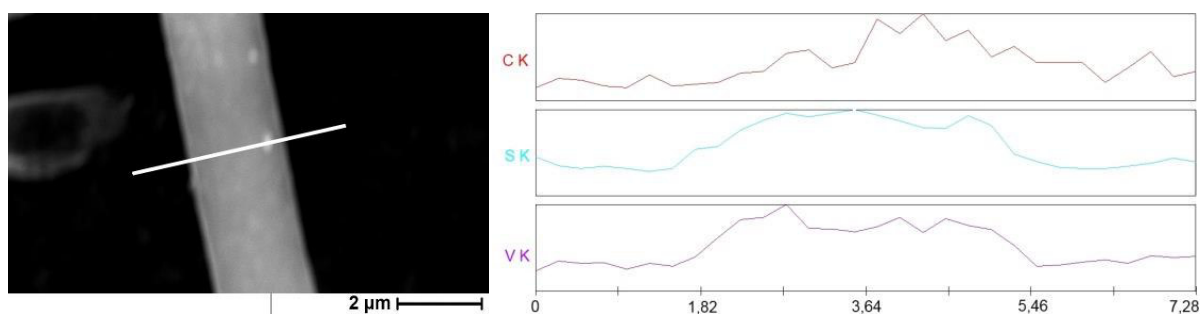


Abb. 73: EDX-Linienscan von einer VO<sub>x</sub>-Kohlenstoffröhre.

Die Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche (Tab. 16) zeigt einen Zusammenhang zum Grad der Beladung mit den Metalloxiden unabhängig von der Gestalt des Substrates. Im Vergleich zu den nativen Kohlenstoffröhren karbonisiert bei 1300°C mit 128 m<sup>2</sup>/g wird die spezifische Oberfläche durch die aufgespritzten Metalloxidpartikel deutlich erhöht. Diese Erhöhung ist umso stärker, desto geringer der Anteil an Metalloxid ist. Dies kann u.a. auf die Größe der Partikel und auf die Dichte der Partikelpackung zurückgeführt werden. Um diese besser beurteilen zu können, wurden die Kompositfasern und -röhren mittels TEM untersucht (Abb. 74 und Abb. 75). Dabei wird deutlich, dass die Kohlenstoffoberflächen der beiden Trägermaterialien dicht mit Partikeln belegt sind. Unterschiede ergeben sich scheinbar in der Haftung der Oxide: während nach der Präparation der Kompositröhren für die TEM-Analyse ein Großteil der Partikel noch auf der Kohlenstoffoberfläche zu finden ist,

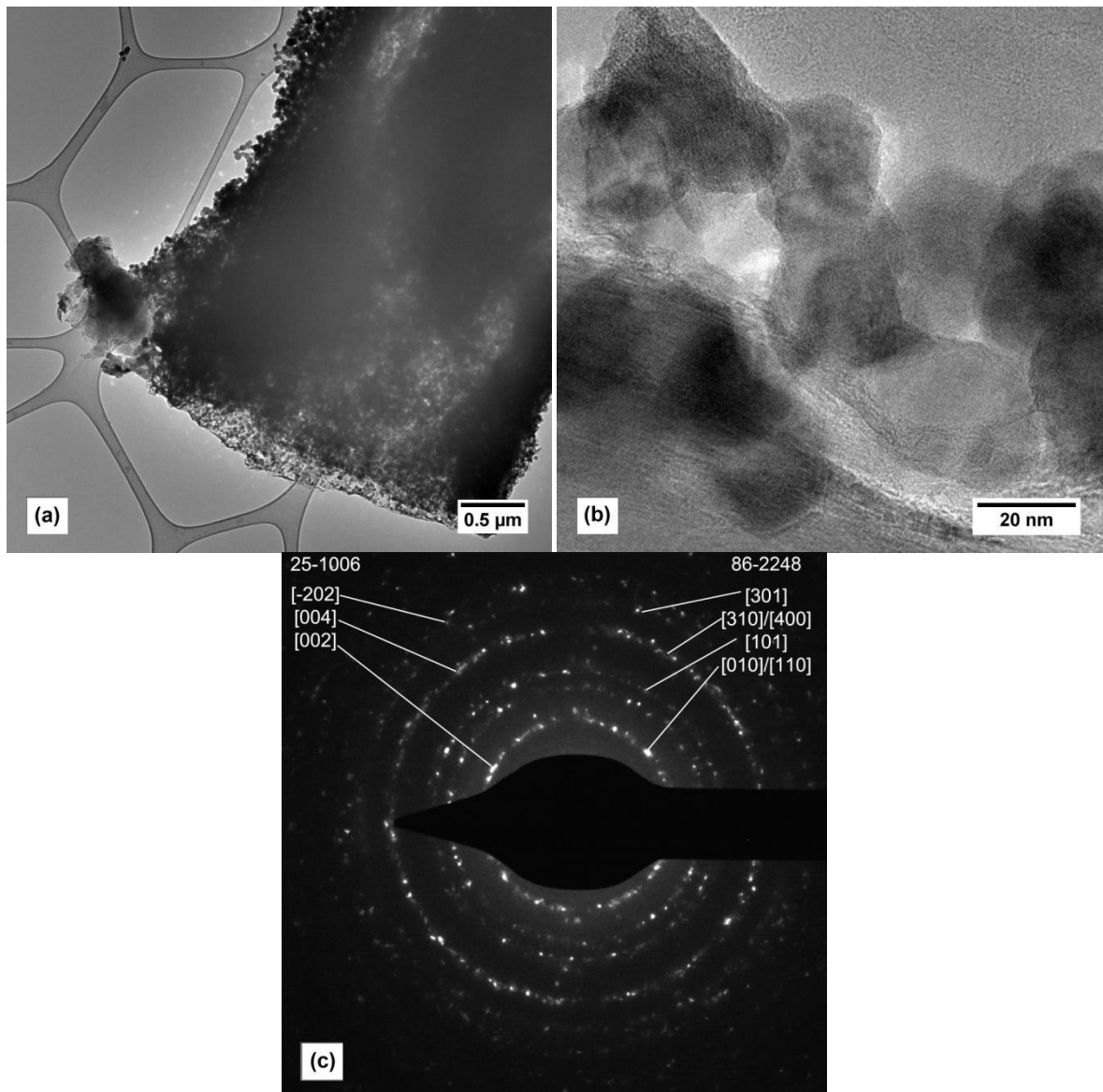


Abb. 74: TEM-Aufnahmen der  $\text{VO}_x$ /Kohlenstoffröhren a) in der Übersicht, b) an der Grenze zwischen Kohlenstoffoberfläche und den  $\text{VO}_x$ -Partikeln und c) die Darstellung des dazugehörigen SAED-Experiments. Die Reflexe (links) sind dem Vanadiumoxidhydrat (JCPDS-Nr. 25-1006) und der orthorhombischen Shcherbianitphase des Vanadiumpentoxides (rechts, JCPDS-Nr. 86-2248).

liegen sie bei den Faserproben unabhängig vor. Dies kann auf die unterschiedlichen Durchmesser der Röhren im Vergleich zu den Fasern zurückgeführt werden. Auf der größeren Röhrenoberfläche können mehr Partikel gleicher Größe angelagert und insgesamt dichter gepackt werden.

Um die gebildeten kristallinen Phasen zu bestimmen, wurden von allen Kompositmaterialien XRD-Messungen durchgeführt (Abb. 76). Dabei zeigt sich im Hinblick auf die Kristallitgröße der gleiche Trend wie bei der atomaren Beladung und der spezifischen Oberfläche der einzelnen Komposite (vgl. Tab. 16). Das Zirkoniumdioxid bildet die größten Kristallite und seine Kohlenstoffkomposite weisen die höchsten spezifischen BET-Oberflächen bzw. den

geringsten Metalloxidanteil auf. Im Vergleich zu dem auf Siliziumdioxid basierenden Komposit, wo die monokline Modifikation (JCPDS Nr. 78-1807) die Hauptphase darstellt (siehe Kap. 4.1.2), wird auf der Kohlenstoffoberfläche vorwiegend das tetragonale  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS Nr. 42-1164) gebildet. Titan liegt als nanokristallines Oxid in der Phase Anatas (JCPDS Nr. 71-1167) vor. Generell ist erkennbar, dass die aufgespritzten Oxide auf den Siliziumdioxidröhren größere Kristallite bilden, was auf das veränderte Sauerstoffangebot zurück zu führen ist. Aussagen über die Phasenzusammensetzung der  $\text{VO}_x$ -Kohlenstoffmaterialien waren nicht möglich, da dieses Oxid im Vergleich zum  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -Komposit (siehe Abb. 16a) röntgenamorph vorliegt.

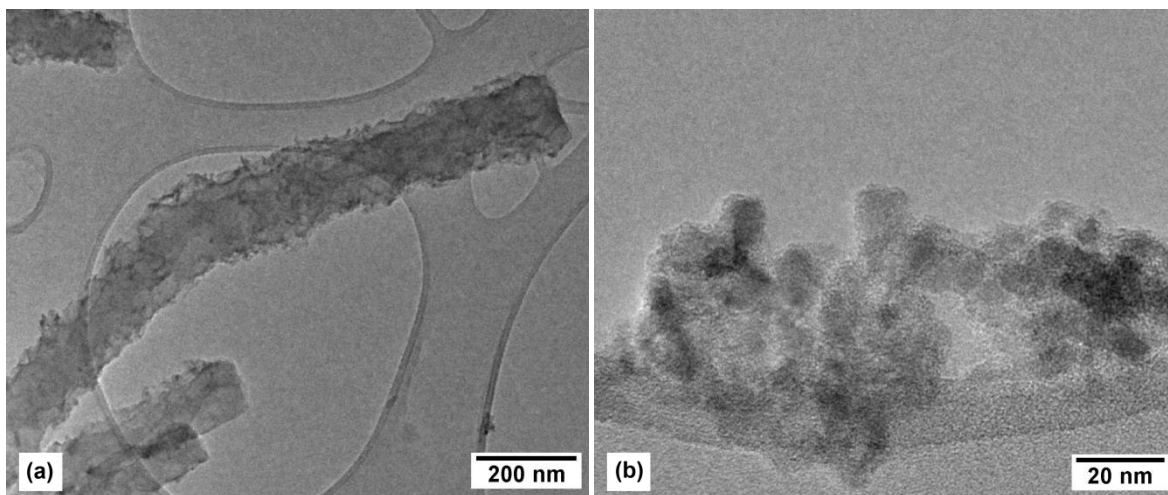


Abb. 75: TEM-Aufnahmen der  $\text{VO}_x$ /Kohlenstofffasern b) in der Übersicht, d) von der Oberfläche abgelöste  $\text{VO}_x$ -Partikel.

Um die Phasenzusammensetzung der Vanadiumoxide zu bestimmen, wurden XPS-Messungen zur Bestimmung der Oxidationsstufen (Abb. 77) und zusätzlich ein SAED Beugungsexperiment am  $\text{VO}_x/\text{C}$ -Röhrenkomposit (Abb. 74c) durchgeführt. Dabei zeigt sich anhand des Vanadiumsignals  $\text{V}2p$  im XPS, dass zwei Oxidationsstufen im Verhältnis 1:4,4 vorliegen. Vanadium liegt mit einer Bindungsenergie von 516,04 eV in der Oxidationsstufe  $\text{V}^{4+}$  (18,45 at.%) und mit 517,35 eV in der Form von  $\text{V}^{5+}$  (81,46 at.%) vor [281]. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus dem SAED-Experiment, mit dem sich die orthorhombische Shcherbianitphase des Vanadiumpentoxides (JCPDS-Nr. 86-2248) und das Vanadiumoxidhydrat ( $\text{V}_{10}\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; JCPDS-Nr. 25-1006) nachweisen lassen.

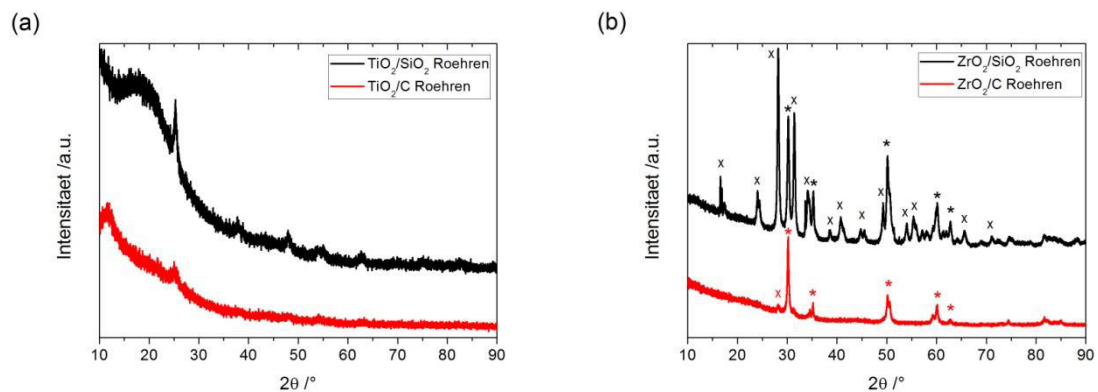


Abb. 76: XRD der Siliziumdioxid- (schwarz) und Kohlenstoffkompositen (rot) mit den Metalloxiden a) Titandioxid in der Anatasmodifikation und b) Zirkoniumdioxid in der monoklinen (x) bzw. tetragonalen (\*) Phase.

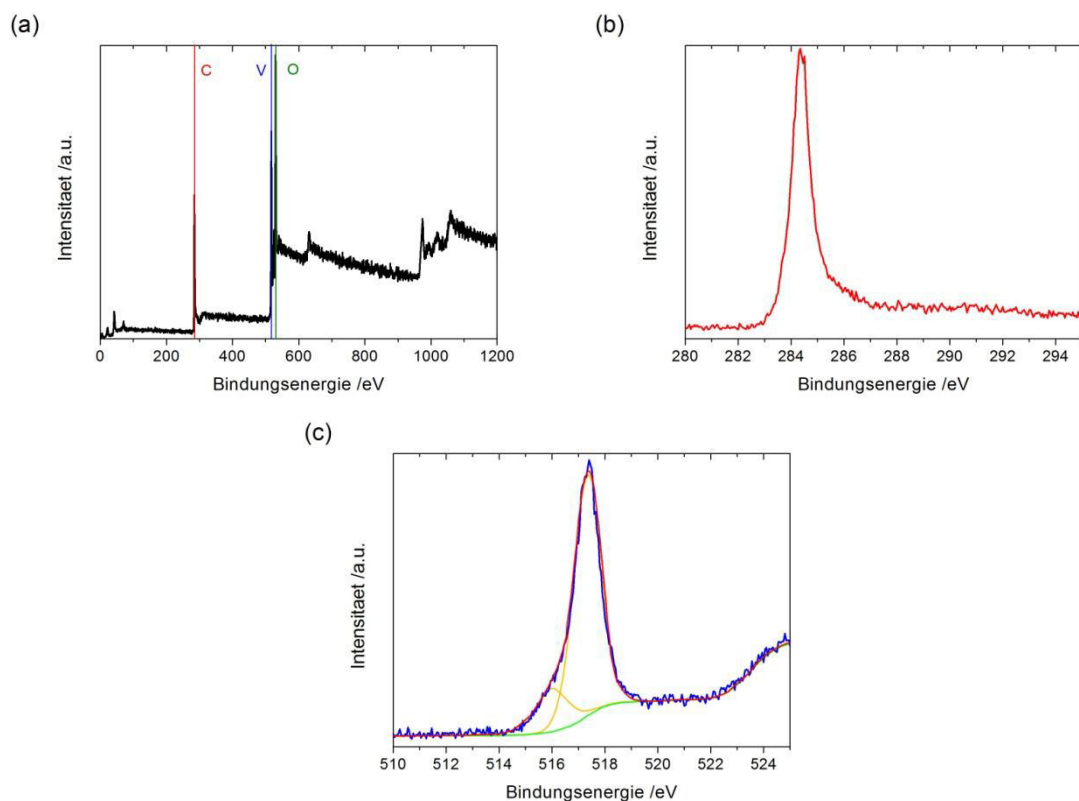


Abb. 77: XPS-Messungen der VO<sub>x</sub>/Kohlenstoffröhren a) als Übersichtsspektrum und für den Bereich b) des C 1s-Signales (rot) bzw. c) des V 2p-Signales (blau; die orangen Kurven beschreiben die Anpassung der Bandenanteile mittels Gaussfunktionen).

Um die Oxidation des Vanadiums während des Sinterprozesses zu verifizieren und den Redoxpartner zu ermitteln wurde die Kalzinierung der besprühten VO<sub>x</sub>/Kohlenstoffkomposite unter Inertgasatmosphäre mittels TGA untersucht (Abb. 78). Bis zu einer Temperatur von 300°C lässt sich die stufenweise Freisetzung von Wasser und Kohlenstoffmonooxid bei 100°C und 200°C beobachten, die auf den Verlust von Kristallwasser und die Zersetzung des Block-Copolymers Pluronic schließen lässt [282]. Zusätzlich besteht die Möglichkeit,



dass der Kohlenstoff als Oxidationsmittel für das Vanadium dient und daher CO statt  $\text{CO}_2$  entsteht. Ab  $300^\circ\text{C}$  kann die zunehmende Entstehung von  $\text{SO}_2$ , dessen Fragment SO und Kohlenstoffdioxid, verbunden mit zwei breiten Zersetzungsstufen bei  $350^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ , beobachtet werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Schwefel des Sulfates als Redoxpartner für die Oxidation des Vanadium(IV) zu (V) fungiert und damit den Kohlenstoff in dieser Funktion ablöst. Andere mögliche schwefelhaltige Produkte wie  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie  $\text{H}_2\text{SO}_3$  konnten nicht nachgewiesen werden.

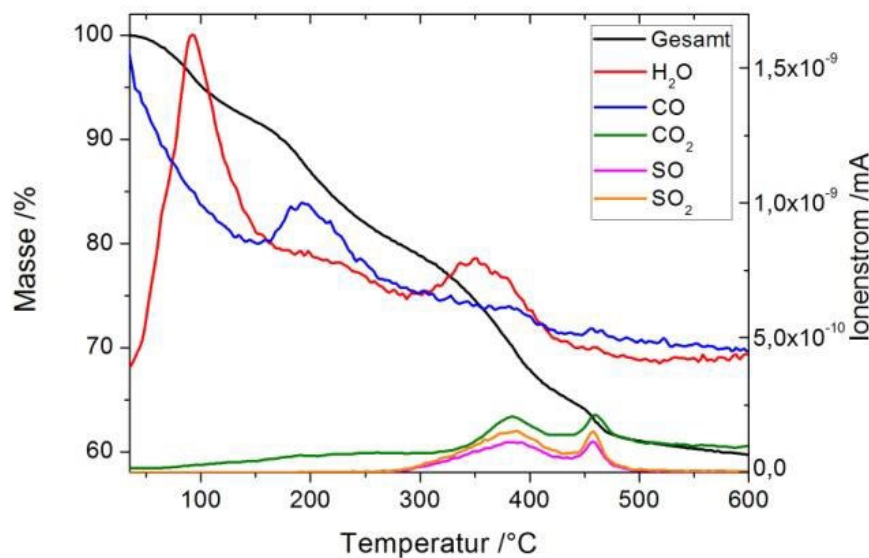


Abb. 78: TGA der mit  $\text{VOSO}_4$ -Lösung besprühten Kohlenstoffröhren unter Inertgasatmosphäre.

Damit stellt das Aufsprühen von Metallsalzlösungen bzw. -solen auf Kohlenstoffoberflächen eine effektive Methode dar, um mit Metalloxidnanopartikeln funktionalisierte Kohlenstoffröhren und -fasern zu erhalten. Für die gewählten Oxide konnte eine dichte Oberflächenbelegung und die gebildete kristalline Phase ermittelt werden.

---

## 6 Templatgesteuerte Synthese und Charakterisierung von delafossitartigen CuFeO<sub>2</sub> Fasern

---

Delafossitartige Verbindungen weisen generell eine  $M^I M^{III} O_2$  Struktur auf und können in zwei Gruppen in Abhängigkeit vom monovalenten Kation  $M^I$  unterteilt werden: ist dieses Silber  $Ag^+$  und Kupfer  $Cu^+$  zeigt das Material halbleitende Eigenschaften. Im Fall von Platin und Palladium ist es metallisch leitend [283]-[285].  $M^{III}$  ist stets ein trivalentes Kation wie Aluminium  $Al^{3+}$ , Eisen  $Fe^{3+}$  oder Chrom  $Cr^{3+}$ . Aufgrund der vergleichsweise großen elektrischen Leitfähigkeit sind die kupferhaltigen Oxide  $Cu^I M^{III} O_2$  am interessantesten [12][286]-[289]. Das  $CuFeO_2$  Mischoxid erreicht von den  $Cu^I M^{III} O_2$  Vertretern die höchsten Werte für die elektrische Leitfähigkeit, wenn die nicht stöchiometrische  $CuFeO_{2+\delta}$  Phase auftritt [12][290]. Zudem sind die Oxide mit der  $Cu^I M^{III} O_2$  Struktur im Allgemeinen transparent [12][286]-[289] und haben daher als sogenannte TCOs (transparente elektrisch leitende Oxide, engl. *transparent conductive oxide*) eine weitreichende mögliche Anwendungspalette in der Photovoltaic oder bei der Herstellung von Flachbildschirmen.

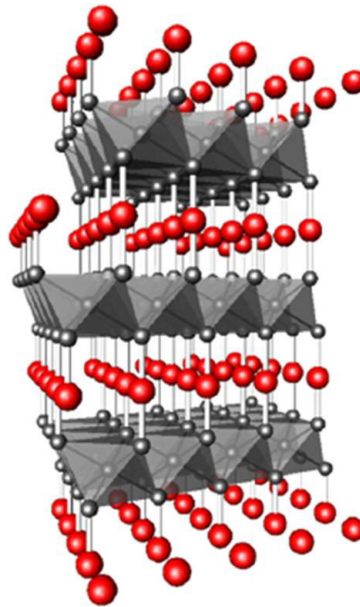


Abb. 79 Darstellung des  $CuMO_2$  mit delafossitartiger Struktur (graue Oktaeder –  $MO_2$  Schicht, rote Kugel – Kupferatome) [291].

Die  $Cu^I M^{III} O_2$  Struktur besteht aus verschiedenen Schichten (Abb. 79), die gestapelt entlang der c-Achse vorliegen. Dabei bilden die  $MO_6$ -Oktaeder  $MO_2$ -Schichten, welche mit den Ebenen der Kupferionen linear je über zwei Sauerstoffatome koordinieren. Diese geschichtete Struktur ist Ursache für die große optische Bandlücke. Die  $Cu_2O$  Schichten weisen dabei nur eine geringe Bandlücke auf, die allerdings durch die große Bandlücke der  $M_2^{III} O_3$  Schichten deutlich aufgeweitet wird [292][293].



---

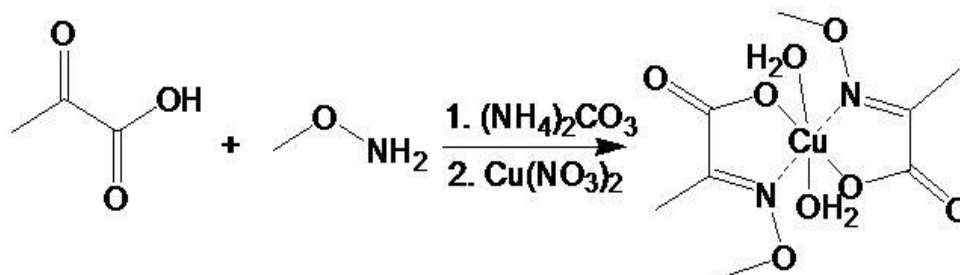
Neben dem Einsatz als TCO wurden eine Vielzahl von weiteren Anwendungsgebieten, wie die Sonnenlichtkonversion [294], die Reduktion von Schwermetallen in wässrigen Medien [294] oder als Anode für Lithium-Ionenbatterien [295][296], aufgrund der direkten Bandlücke von 1.3 V und der Interkalationsfähigkeit für Lithium, getestet. Den gassensorischen Eigenschaften dieser Materialgruppe wurde bisher weniger Beachtung geschenkt. Zwar war bekannt, dass eine gassensorische Aktivität von  $\text{CuFeO}_2$  gegenüber  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  besteht. Das p/n-halbleitende Verhalten in Abhängigkeit von der Messtemperatur konnte erstmals an dem im folgenden Kapitel beschriebenen faserförmigen delafossitartigen Material gezeigt werden [297]. Metalloxidische Gassensoren mit einem temperaturabhängigen n- und p-halbleitenden Verhalten sind bisher nahezu unbekannt und es ist vorstellbar, dass sich durch das spezifische gassensorische Verhalten dieser Materialien neue Einsatzgebiete z. B. als Gassensoren entdecken lassen [298].

Für die Synthese der entsprechenden  $\text{CuFeO}_2$  Fasern mit einer delafossitartigen Struktur sollte über die Vorläuferroute der direkte Einsatz von molekularen Eisen- und Kupfervorläuferkomplexen während des Spinnprozesses als Eisen- bzw. Kupferquelle untersucht werden. Damit steht diese Methode im Kontrast zu den bisher verwendeten Synthesen, die auf der Templattechnik beruhen und das in einem separaten Schritt gesponnene Polymer durch eine Metallsalzlösung abformen. Als molekulare Vorläufer wurden die Kupfer- und Eisenkomplexe der 2-(Methoxyimino)propionsäure (im weiteren Verlauf als Oximate bezeichnet) aus der Gruppe der Schiffschen Basen gewählt. Durch den Einsatz der molekularen Vorläuferverbindungen und die Ausbildung eines Grünkörpers mit dem gewählten Metallverhältnis bestand die Hoffnung, dass sich die Bildungstemperatur der Mischoxidverbindung deutlich reduzieren lässt.

## 6.1 Synthese und Charakterisierung der molekularen Vorläufer

### 6.1.1 Synthese und Charakterisierung des Kupfer(II)-Oximatkomplexes

Die Synthese des Kupfer(II)-Oximatkomplexes erfolgt durch die Schiff'sche Basereaktion des 2-(Methoxyimino)propionsäure-Liganden und dessen Koordination mit den Kupferionen des Kupfersalzes (Schema 20). Man erhält die Verbindung als blaues Pulver, welche aus Ethanol umkristallisiert werden kann.



Schema 20: Schematische Darstellung der Synthese des Cu(II)-Oximatkomplexes aus einer Eintopfreaktion.

Der Kupferkomplex kristallisiert in einem triklinen System. Die kristallografische Analyse zeigt (Abb. 80), dass der Komplex insgesamt in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre bestehend aus zwei Oximatliganden und zwei axial stehenden Wassermolekülen vorliegt. Damit ist dieser strukturell eng mit den Zink(II)-Oximatkomplexen von Hill *et al.* [299] verwandt, da die Variationen der Bindungslängen und –winkel trotz Austausch des

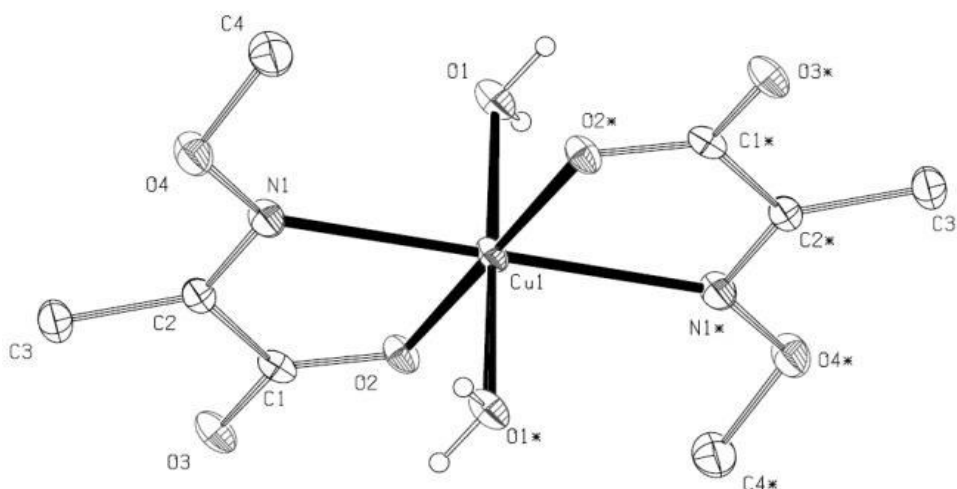


Abb. 80: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kupfer(II)-oximatkomplexes. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Cu1-O1 2,0533(19); Cu1-O2 1,9264(16); O2-Cu1-O2<sup>#</sup> 180,0; O2-Cu1-O1 89,84(7); O2-Cu1-O1<sup>#</sup> 90,16(7); O1-Cu1-N1 90,05(8); O1<sup>#</sup>-Cu1-N1 89,95(8).

Metallzentrums vergleichsweise gering sind. Das zentrale Kupferatom liegt in einem Inversionszentrum, so dass nur die Hälfte der Atome des Moleküls kristallografisch unabhängig sind. Daraus folgt, dass die Methoxygruppen in der *trans*-Konfiguration stehen müssen. Die zwei Oximatligandmoleküle koordinieren nahezu planar um das zentrale Kupferatom, denn die Verschiebung der Sauerstoff- und Stickstoffatome dieser beträgt weniger als  $0,1^\circ$  von der idealen Geometrie. Diese leichte Abweichung lässt sich auch in den Winkeln zwischen dem Ligandsauerstoff der Carboxylgruppe und den axialen Wassermolekülen beobachten, welche in einer idealen linearen Konfiguration angeordnet sind.

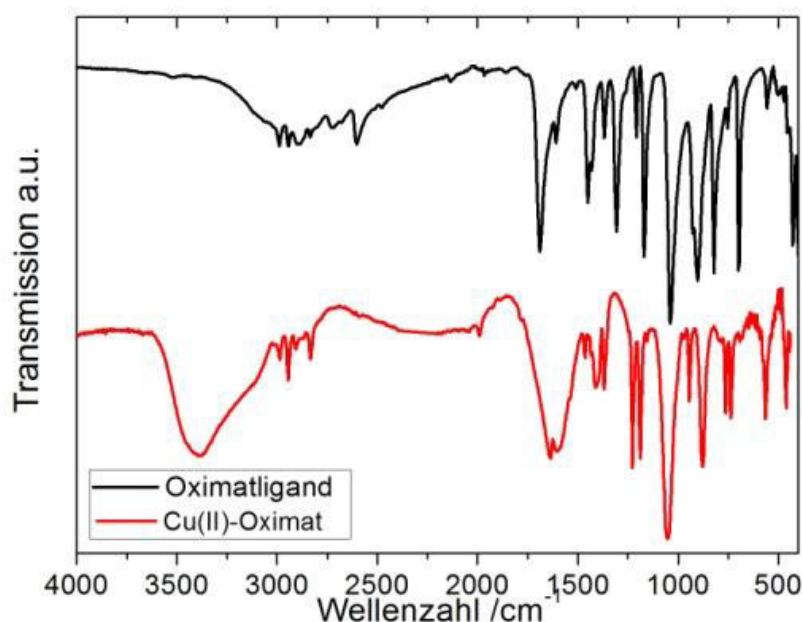


Abb. 81: IR-Spektren des Oximatliganden (schwarz) und des Kupfer(II)-oximatkomplexes (rot).

Im IR-Spektrum sind deutliche Unterschiede zwischen dem Kupferoximatkomplex im Vergleich zum freien Liganden erkennbar (Abb. 81, Tab. 17). Die asymmetrische C=O-Absorptionsbande wird zu kleineren Wellenzahlen ( $\Delta\nu = 54 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben, was durch die Koordination über die Carbonsäurefunktion bedingt ist, während die symmetrische C=O-Absorptionsbande bei  $1364 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\Delta\nu = 4 \text{ cm}^{-1}$  nur eine geringe Veränderung erfährt. Die Koordination über den Stickstoff der Imin-Funktion bewirkt eine Verschiebung der N-O-Schwingungsfrequenz um  $\Delta\nu = 14 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich tritt eine breite Bande bei etwa  $3400 \text{ cm}^{-1}$  auf, welche den beiden axial stehenden Wassermolekülen des Komplexes zugeordnet werden kann.

Tab. 17: Ausgewählte IR-Schwingungsfrequenzen des unkoordinierten Oximatliganden im Vergleich zum Kupfer(II)-oximatkomplex.

Schwingung	$\nu(\text{Ligand}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{Cu-Komplex}) / \text{cm}^{-1}$
koord.H <sub>2</sub> O	-	3388
C=O	1689	1635
C=N	1609	1601
COO	1368	1364
C-O	1169	1188
N-O	1039	1053

Da für die Umsetzung der molekularen Vorläufer zur delafossitartigen Struktur CuFeO<sub>2</sub> deren thermische Stabilität von Interesse war, wurde der Kupfer(II)-oximatkomplex an Luft sowie unter Heliumatmosphäre zersetzt und die Zersetzung mittels Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektroskopie verfolgt. Die Zersetzung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt in drei Stufen (Abb. 82a). Zunächst erfolgt ein Masseverlust von 9,5% bei etwa 50°C, welcher dem nahezu vollständigen Verlust des *trans*-koordinierten Wassers zu zuordnen ist. Der theoretische Wert für den vollständigen Wasserverlust beträgt 10,9%. Andere Abbauprodukte können nicht beobachtet werden. Im zweiten Schritt bei 190°C kommt es zum Zerfall bzw. Umlagerung des Oximatliganden. Dies zeigt sich in der Zusammensetzung der gasförmigen Produkte aus CO<sub>2</sub>, CO, CHN, CH<sub>3</sub>CN und einem geringen Wasseranteil. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine Umlagerung 2. Ordnung nach Beckmann stattfindet (siehe Kap. 2.2.3) [118][119]. In der letzten Stufe bei 450°C bis 490°C tritt ausschließlich ein Verlust von CO<sub>2</sub> auf und die keramische Ausbeute von 26,7% wird erreicht. Diese liegt damit deutlich höher als es die theoretische Ausbeute von 23,8% für CuO als Endprodukt (XRD siehe Kap. 6.2, Abb. 96) erwarten lässt. Es muss davon ausgegangen werden, dass geringe Rückstände an organischem Material im Oxid verbleiben.

Beim Zerfall unter Inertgasatmosphäre wird die keramische Masse bereits nach der zweiten Stufe erreicht. Damit zeigt sich, dass der für die Oxidbildung notwendig Sauerstoff nicht aus der umgebenden Atmosphäre kommt, sondern aus dem Oximatliganden stammt. Die keramische Ausbeute ist mit 25,0% etwas geringer als unter aeroben Bedingungen. Unter den gewählten Bedingungen ist auch die Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  (theoretische Restmasse von 21,4%, siehe Kap. 6.2, Abb. 96b) denkbar.

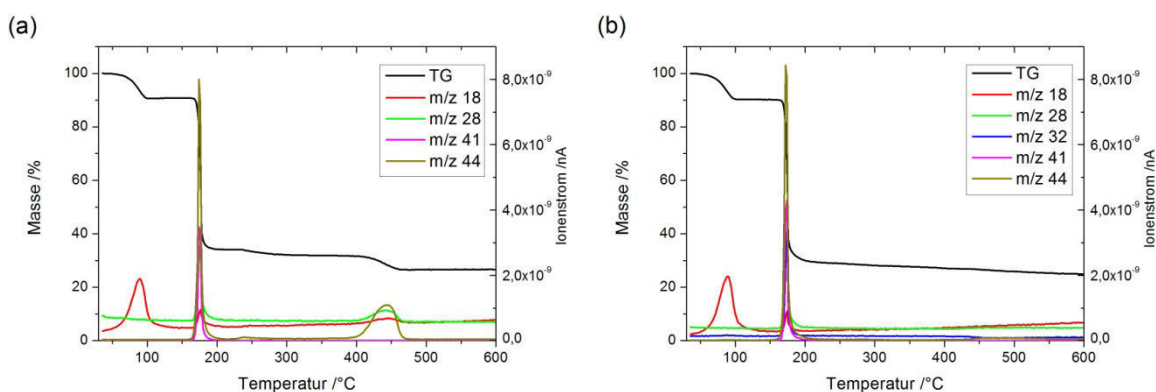
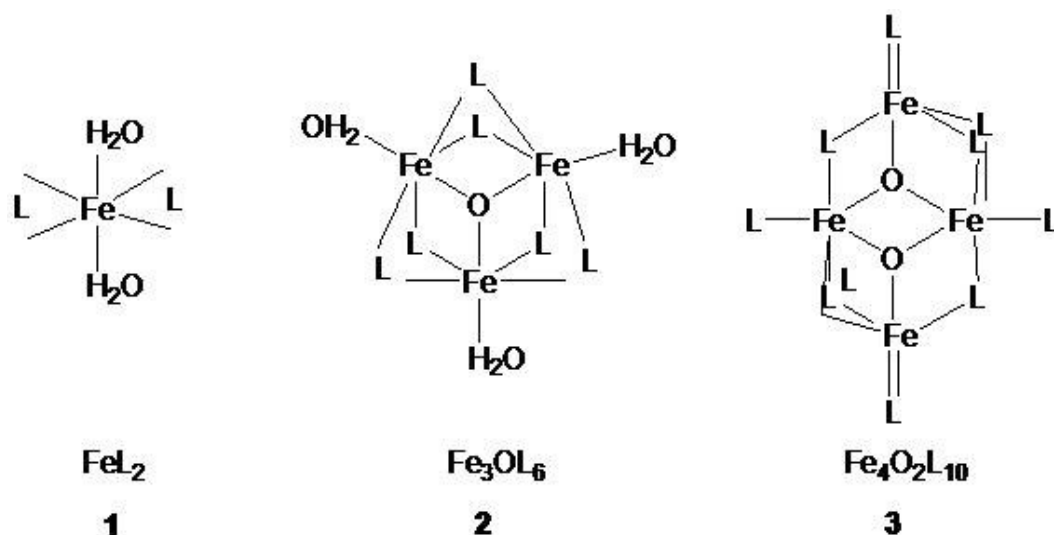


Abb. 82: MS-gekoppelte Thermogravimetrie des Kupfer(II)-Oximatkomplexes (a) an Luft und (b) unter Heliumatmosphäre.

### 6.1.2 Synthese und Charakterisierung der Eisenoximatkomplexe

Analog zur Synthese des zuvor beschriebenen Kupfer(II)-oximat Komplexes sollte untersucht werden, ob ein vergleichbarer Eisen(II)-oximat Komplex ebenfalls zugänglich ist. Bislang wurde in der Literatur lediglich ein entsprechender Eisen(III)-oximat Komplex beschrieben, dessen Iminoligand allerdings keine Methoxyfunktionalität trägt [300]. Unerwarteter Weise wurde festgestellt, dass neben dem einkernigen Äquivalent noch weitere mehrkernige Komplexe entstehen. Drei verschiedene Strukturtypen von Eisenoximatkomplexen wurden bei den durchgeführten Experimenten beobachtet (Schema 21) und werden nachfolgend im Hinblick auf ihre Synthese bzw. Charakterisierung detailliert beschrieben. Bei den Komplexen handelt es sich um den mononuklearen Eisen(II)-Komplex **1**, einen trinuklearen Eisenkomplex **2**, der mit unterschiedlichen Gegenionen wie  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , sowie in neutraler Form erhalten werden konnte, und einen tetranuklearen Eisen(III)komplex **3**.



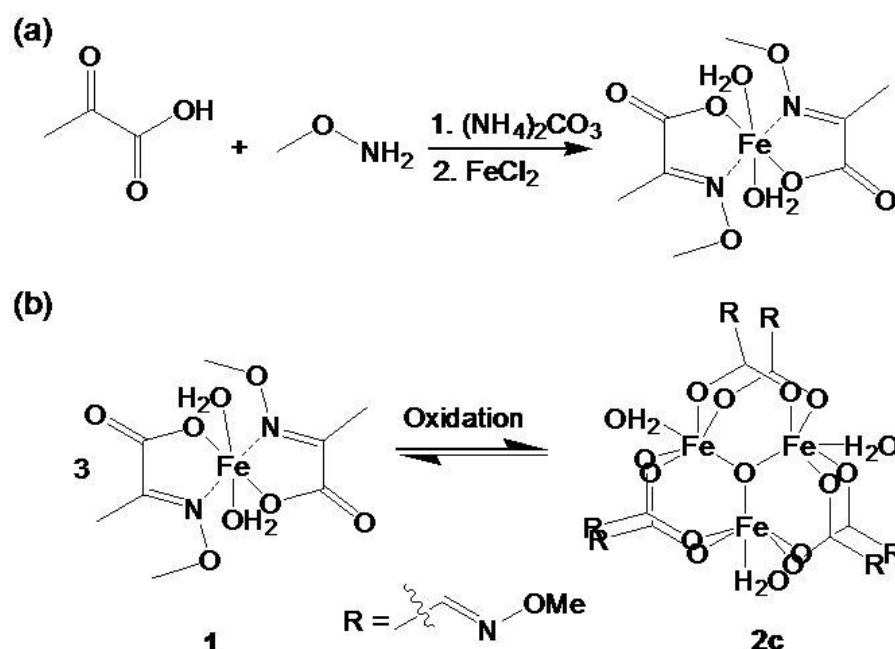
Schema 21: Schematische Darstellung der erhaltenen Eisenoximatkomplexe. L entspricht dem Oximatliganden 2-(Methoxyimino)propionsäure.

Der mononukleare  $\text{FeL}_2$ -Komplex **1** entsteht unter denselben Synthesebedingungen wie der strukturell verwandete Cu(II)-Oximatkomplex. Dabei wird als Eisenquelle in der Synthese Eisen(II)-chlorid verwendet. Die trinuklearen  $\text{Fe}_2\text{OL}_6$ -Komplexe **2** entstehen entweder als Nebenprodukt der Synthese des Komplexes **1** durch Oxidation der Eisen(II)-Spezies oder gezielt durch die Verwendung eines Eisen(III)-salzes wie Eisen(III)-nitrat. Der tetranukleare Eisenkomplex **3** kann durch Oligomerisierung zweier dreikerniger Komplexe **2** gebildet werden, wie dies schon bei strukturell vergleichbaren Komplexen bekannt war [301]. Generell werden von den Eisenoximatkomplexen der  $\text{FeL}_2$ -Komplex **1** und die  $\text{Fe}_2\text{OL}_6$ -Komplexe **2** bevorzugt gebildet. Der tetranukleare Eisen(III)-komplex  $\text{Fe}_4\text{O}_2\text{L}_{10}$  **3** konnte bisher nur als Nebenprodukt der Synthese der trinuklearen Komplexe beobachtet werden.



### I) Synthese und Charakterisierung des Eisen(II)-Oximat **1**

Die Synthese des mononuklearen Eisen(II)-oximates **1** (Schema 22a) des Typs  $\text{FeL}_2$  erfolgt analog zur Synthese des Kupfer(II)-oximatkomplexes (siehe Kap. 6.1.1) in Wasser durch den Einsatz von Eisen(II)-chlorid. Überraschenderweise entsteht in geringen Ausbeuten, mglw. durch Oxidation ebenfalls der trinukleare, gemischvalente Eisenkomplex **2c**, welcher mit dem Komplex **1** im Gleichgewicht steht (Schema 22b). Nach Entfernung des Komplexes **2c** durch Kristallisation aus der wässrigen Lösung des Eisen(II)-oximates **1** kann dessen sofortige Neubildung durch die erneute Abscheidung von **2c** in Form von roten Kristallen beobachtet werden.



Schema 22: Schematische Darstellung a) der Synthese des Fe(II)-Oximatkomplexes **1** und b) des Bildungsgleichgewichtes des trinuklearen Eisenoximatkomplexes **2c** aus Komplex **1**.

Nach Kristallisation aus Wasser erhält man gelbe Kristalle mit einer monoklinen Elementarzelle. Strukturell unterscheidet sich dieser kaum in den Bindungswinkeln und -längen von dem Kupferoximatkomplex. Das zentrale Eisenatom liegt auf einem Inversionszentrum und wird von zwei Ligand- und zwei Wassermolekülen umgeben (Abb. 83). Wie auch schon im Falle des Kupfer(II)-oximates tritt nur eine geringe Abweichung zur idealen Oktaederstruktur auf. Die beiden Oximatliganden sind mit einer geringen Abweichung von weniger als 0,1° aus der Horizontalen verschoben. Zudem ergibt sich aus der kristallografischen Symmetrie, dass die beiden axialen Wassermoleküle exakt linear an das Eisenzentrum koordiniert sind ( $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}-\text{OH}_2$  entspricht 180°).

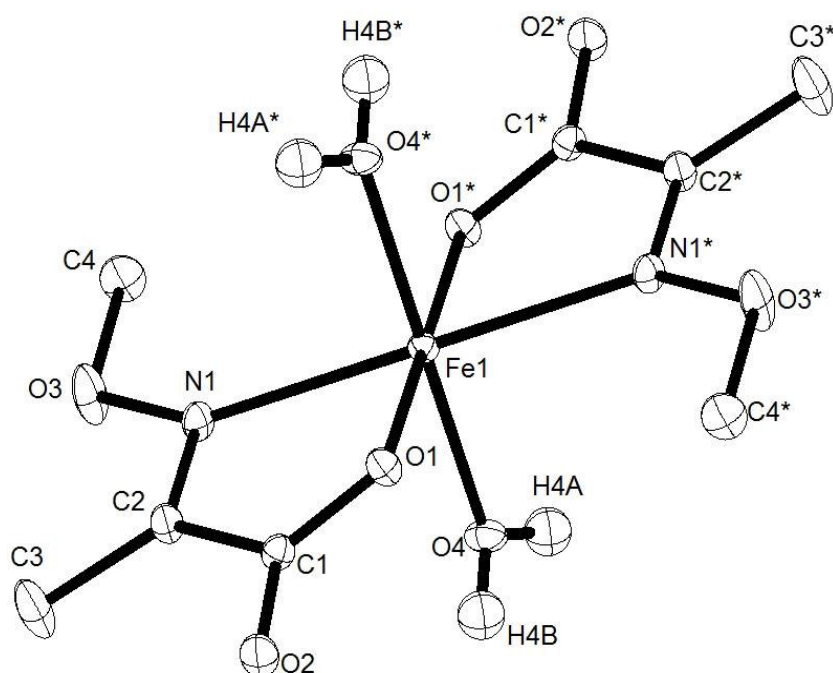


Abb. 83: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Eisen(II)-oximat Komplexes **1**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Fe1–O1 2.1145(6); Fe1–O4 2.0639(6); O4–Fe1–O4<sup>#</sup> 180,0; O4–Fe1–O1<sup>#</sup> 90,06(2); O4–Fe1–O1 89,94(2); O4–Fe1–N1 89,91(3); O4<sup>#</sup>–Fe1–N1 90,09(3).

Die Cyclovoltammetrie zeigt (Abb. 84), dass eine Reduktion zum „Zustand -1“ ohne vorangegangene Oxidation nicht möglich ist. Demnach entspricht die elektrochemische Stufe bei +0,8 V entspricht der Oxidation des Fe(II)-Zentrums von **1** zum Fe(III)-Zustand. Bei einem Potential von +0,04 V findet die Reduktion statt. Da der Spannungsunterschied  $\Delta E$  mit 0,76 V zwischen Oxidation und Reduktion größer ist als 0,057 V müssen diese als irreversibel angesehen werden [302]. Verbunden mit der elektrochemischen Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) kann eine Farbveränderung der Lösung von gelb zu orange beobachtet werden. Diese Oxidation kann auch chemisch durch Zugabe einer Base erreicht werden. Zurückzuführen ist dies auf die Bildung eines Eisen(III)-komplexes, mit dem der Eisen(II)-

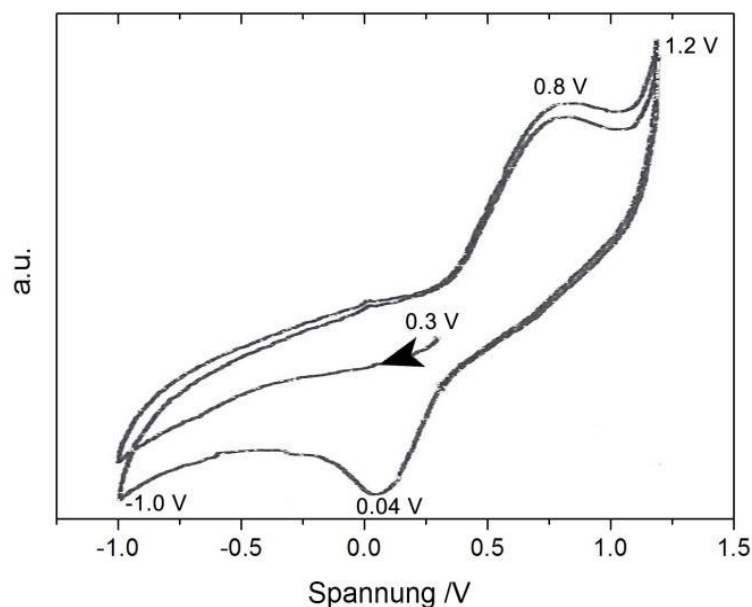


Abb. 84: Cyclovoltammogramm des Eisen(II)-oximatkomplexes in Wasser bei Raumtemperatur.

komplex wie zuvor bereits erwähnt im Gleichgewicht steht. Durch Zugabe einer Säure kann der Effekt umgekehrt werden.

Nach der Koordination der Oximatliganden mit dem Eisenzentrum sind vergleichbare Verschiebungen der charakteristischen Banden des IR-Spektrums wie beim Kupfer(II)-oximat erkennbar (Abb. 85, Tab. 18; vgl. Cu-Oximat Abb. 81). Insbesondere die symmetrische und asymmetrische C=O-Bande der Carboxylfunktion werden im gleichem Maße zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

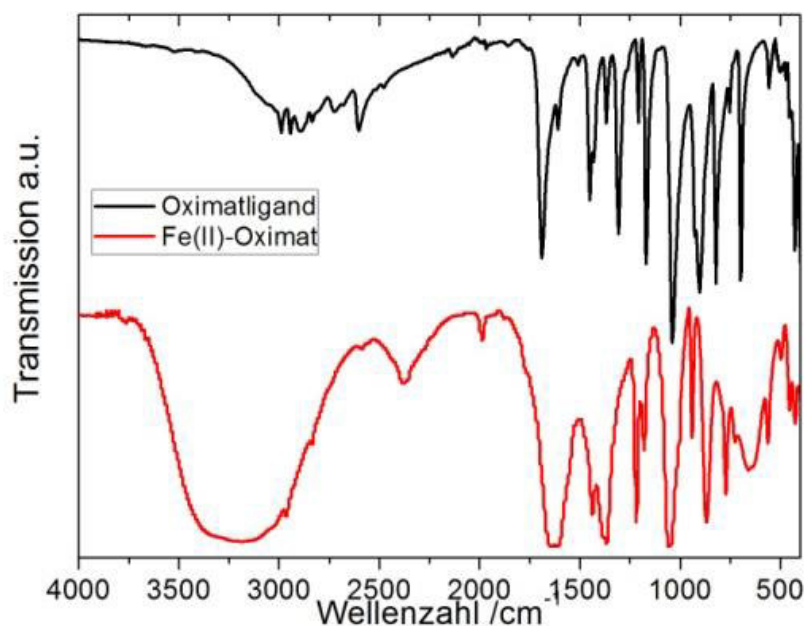


Abb. 85: IR-Spektren des Oximatliganden (schwarz) und des Eisen(II)-oximatkomplexes **1** (rot).

Tab. 18: Lage ausgewählter IR-Schwingungsfrequenzen des unkoordinierten Oximatliganden im Vergleich zum Eisen(II)- und Kupfer(II)-oximatkomplex.

Schwingung	$\nu(\text{Ligand}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{Fe-Komplex}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{Cu-Komplex}) / \text{cm}^{-1}$
koord. H <sub>2</sub> O	-	3136	3388
C=O	1689	1635	1635
C=N	1609	1608	1601
COO	1368	1364	1364
C-O	1169	1180	1188
N-O	1039	1048	1053

Da der Eisen(II)-komplex **1** formal diamagnetische Eigenschaften ( $\text{Fe}^{2+} d_6$ ) aufweisen sollte und es sich bei den Oximat- bzw. den Wasserliganden nicht um Liganden mit einer großen Ligandenfeldaufspaltung handelt, erscheinen NMR spektroskopische Untersuchungen sinnvoll (Abb. 86). Da der Fe(II)-Komplex **1** jedoch im Gleichgewicht mit dem paramagnetischen Eisen(III)-oximat  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$  **2c** (Charakterisierung des Komplexes siehe Seite 135) steht, weist das  $^1\text{H}$ -Spektrum des Komplexgemisches aus **1** und **2c** einen ausgeprägten paramagnetischen Charakter auf. Es sind zwei Signale bei  $\delta = -0,6$  ppm und  $\delta = 2,8$  ppm erkennbar, die formal den Methylgruppen bzw. den Methoxygruppen beider Komplexe zugeordnet werden können. Erfahrungsgemäß ist ihre Verschiebung von der Konzentration an **2c** abhängig und bei zwei aufeinander folgenden Messungen nicht identisch. Um ein diamagnetisches Spektrum ausschließlich vom einkernigen Komplex **1** zu erhalten, war es daher notwendig den Komplex **2c** abzureichern. Für diesen Zweck konnte die unterschiedliche Löslichkeit beider Komplexe genutzt werden, da der einkernige Komplex erheblich besser in D<sub>2</sub>O löslich ist als der dreikernige **2c**. Dieser kristallisiert nach einiger Zeit in Form von rotbraunen Stäbchen aus der Lösung aus und kann so isoliert werden (siehe Seite 135). Nach der Abtrennung durch Filtration reduziert sich die Stärke der paramagnetischen Signale deutlich. Als Folge treten im  $^1\text{H}$ -Spektrum des Eisen(II)komplexes **1** (Abb. 86b) zwei deutliche Signale bei  $\delta = 1,5$  ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>) und  $\delta = 3,3$  ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) mit einer erheblich verringerten Linienbreite im Vergleich zum Spektrum des Gemisches aus **1** und **2c** auf.

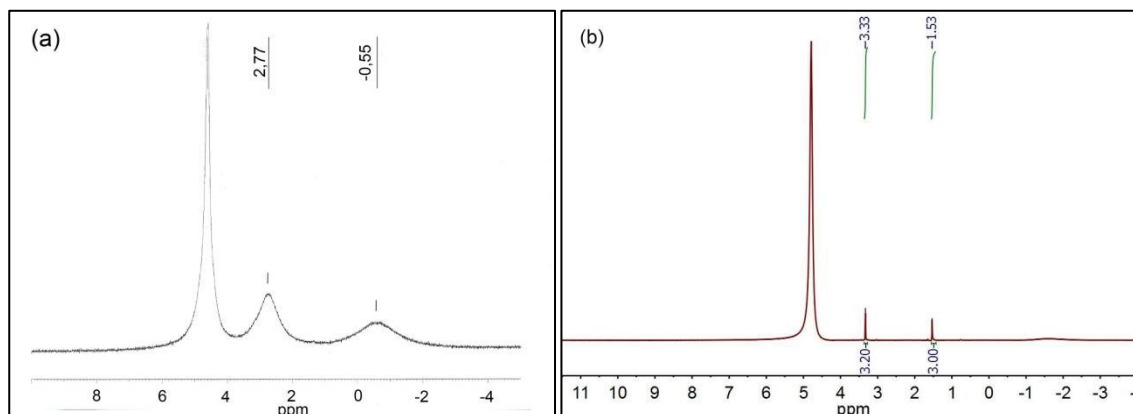


Abb. 86:  $^1\text{H}$ -Spektrum des a) Komplexgemisches **1** und **2c** und b) angereicherten Eisen(II)-oximats **1** in  $\text{D}_2\text{O}$  (500 MHz, 300 K).

Die thermische Zersetzung des isolierten Eisen(II)-komplexes **1** wurde mittels TG-MS untersucht (Abb. 87). Unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre zeigt der Eisenkomplex ein nahezu identisches Verhalten wie der Kupferkomplex (Kap.6.1.1). Zunächst erfolgt bei etwa  $50^\circ\text{C}$  die Abspaltung von Wasser unter einem Massenverlust von 10,4% (berechnet 11,1%) und bei etwa  $190^\circ\text{C}$  die Zersetzung der Oximatliganden unter Freisetzung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CHN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Wasser. Nach dem finalen Schritt bei  $450^\circ\text{C}$  wird die keramische Restmasse von 26,9% erreicht durch einen Verlust von  $\text{CO}_2$ . Diese liegt aber in jedem Fall höher als die der zu erwartenden Oxide von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit 24,7% und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  von 23,8%. Möglicherweise ist die Zersetzung bei dieser Temperatur noch nicht vollständig und es liegen noch Spuren von Verunreinigungen, hervorgerufen durch einen unvollständigen Abbau der Ligandmoleküle, im oxidischen Produkt vor.

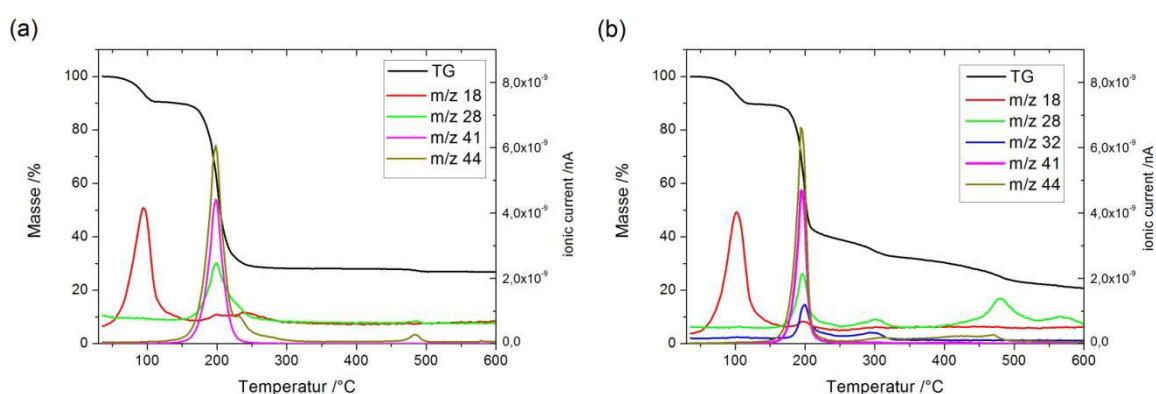


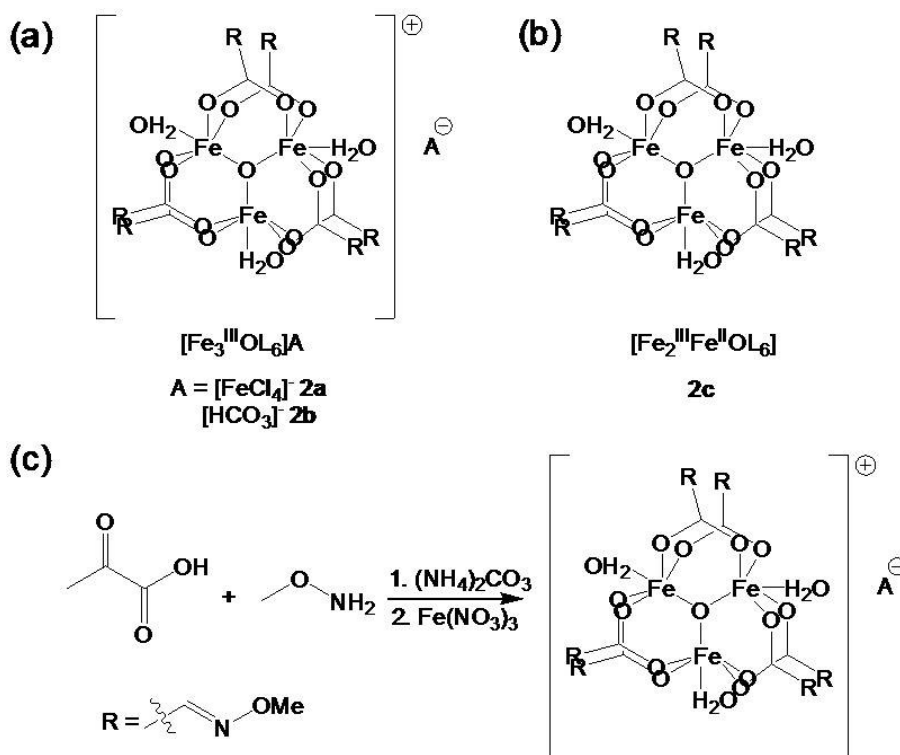
Abb. 87: MS-gekoppelte Thermogravimetrie des Eisen(II)-oximatkomplexes **1** (a) an Luft und (b) unter Heliumatmosphäre.

Die Zersetzung unter Inertgasatmosphäre läuft über vier Stufen und erscheint komplexer als es beim strukturell vergleichbaren Kupferkomplex der Fall ist. Ein zusätzlicher Zersetzungsschritt tritt bei  $300^\circ\text{C}$  unter Freisetzung von  $\text{CO}$  und  $\text{MeOH}$  auf, gefolgt von

einem Verlust von CO im letzten Schritt bei 470°C, welcher bis zu einer Temperatur von 600°C noch nicht abgeschlossen ist. Die verbleibende Restmasse von 20,8% ist geringer als unter aeroben Bedingungen und niedriger als für alle zu erwartenden Eisenoxide. Dies kann durch die partielle Reduktion des Fe(II) bzw. Fe(III) zu elementarem Eisen erklärt werden (siehe Kap. 6.2, Abb. 96b).

## II) Synthese und Charakterisierung der trinukleare Eisenoximatkomplexe **2**

Bei den Versuchen den trinuklearen Komplex isoliert vom mononuklearen Komplex **1** zugänglich zu machen, konnten drei verschiedene Tri- $\mu_3$ -oxo-triaqua-hexaoximatrieisenkomplexe mit dem  $[\text{Fe}_3\text{O}]$ -Grundkörper synthetisiert werden. Sie unterscheiden sich durch ihre Anionen bzw. die Oxidationsstufen der Eisenkerne (Schema 23a,b) und im Syntheseweg voneinander. Der neutrale gemischtvalente Komplex **2c** entsteht ausschließlich bei der Synthese des monovalenten Eisenkomplex **1** (Schema 22), während die beiden anionischen Fe(III)-Komplexe **2a,b** direkt durch den Einsatz von Eisennitrat als Eisenquelle zugänglich sind (Schema 23c). Im Falle von **2a** entsteht zusätzlich als Nebenprodukt ein tetranuklearer Eisen(III)-komplex **3**, dessen Kristallstruktur nachfolgend beschrieben wird.



Schema 23: Schematische Darstellung a) der monovalenten Komplexe **2a,b** bzw. b) gemischtvalenten Komplexes **2c** und c) der Synthese der Komplexe **2a,b**.



Die ionischen Komplexe **2a** und **2b** kristallisieren aus einem Aceton-Toluol-Gemisch in einer hexagonalen (**2a**, Gegenion  $\text{FeCl}_4^-$ , Abb. 88) bzw. triklinen (**2b**, Gegenion  $\text{HCO}_3^-$ , Abb. 89) Einheitszelle aus. Der Neutralkomplex **2c** (Abb. 90) weist ein monoklines Kristallsystem auf und kann aus Wasser bei 5°C in Form roter Kristalle gewonnen werden. Die kristallografische Analyse dieser zeigt die hohe strukturelle Ähnlichkeit der Komplexe untereinander (Abb. 88 bis Abb. 90) und zu anderen bereits beschriebenen  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ -Komplexen [303]-[306].

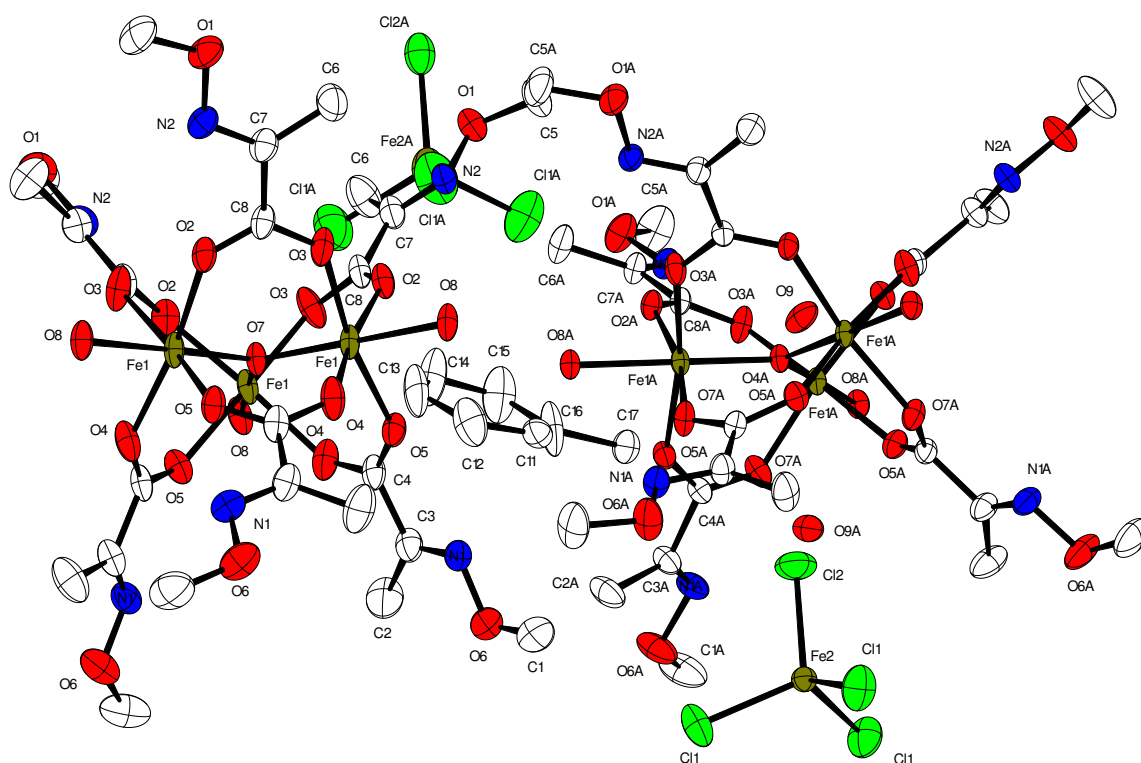


Abb. 88: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6][\text{FeCl}_4]$ -Komplexes **2a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-O7 1,9043(4); Fe1-O8 2,0553(15); Fe1A-O4A 1,9006(3); Fe1A-O8A 2,0649(13); Fe2-Cl1 2,1798(8); Fe2-Cl2 2,1887(14); Fe2A-Cl1A 2,1935(13); Fe2A-Cl2A 2,216(2); O7-Fe1-O8 178,07(6); O4A-Fe1A-O8A 178,57(4); Cl1-Fe2Cl1 109,51(3); Cl1-Fe2-Cl2 109,43(3); Cl1A-Fe2A-Cl1A 109,12(6); Cl1A-Fe2A-Cl2A 109,82(6).

Das Zentrum der Komplexe **2** besteht aus einem zentralen, verbrückenden Sauerstoffatom, welches drei Eisenatome in einem nahezu gleichseitigen Dreieck co-planar über eine  $\mu_3$ -oxo-Brücke bindet. Dabei ist der Winkel zwischen dem Zentralsauerstoff  $\text{O}_{\text{zentral}}$  und den Eisenkernen immer nahezu ideal mit 120°, wodurch die Summe der Fe-O-Fe Winkel 360° beträgt. Die Fe- $\text{O}_{\text{zentral}}$ -Bindungslängen unterscheiden sich kaum und liegen mit 1,9 Å im Rahmen der strukturell vergleichbaren  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ -Komplexe [303][304][305] wie beispielsweise dem Komplex  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{AuCl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [306]. Jedes Eisenatom

---

weist eine oktaedrische Umgebung mit jeweils zwei Carboxylgruppen in äquatorialer und ein Wassermolekül in axialer Position auf. Im Gegensatz zu dem einkernigen Komplex **1** erfolgt die Koordination der Oximatliganden bei den trinuklearen Komplexen **2** nicht über die Imin- und Carboxylfunktion sondern alleinig über die Carboxylgruppe. Dabei bindet jeder der Oximatliganden über diese Einheit zwei Eisenatome. Die Eisen-Sauerstoff-Bindungen zu diesen verbrückenden Carboxylfunktionen liegen mit 2,0 Å in dem Bereich, der auch schon für andere  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ -Strukturen beobachtet wurde [303]-[306].

Die Elementarzelle mit der empirischen Formel  $\text{C}_{117}\text{H}_{216}\text{Cl}_{16}\text{Fe}_{16}\text{N}_{24}\text{O}_{100}$  des  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6][\text{FeCl}_4]$ -Komplexes **2a** enthält zwei unabhängige Moleküle bestehend aus dem Eisenkomplexkation, einem neutralen Toluolmolekül und dem Tetrachloroferrat-Anion. Letzteres weist eine leicht verzerrte tetraedrische Struktur auf. Dabei besteht ein Unterschied zwischen den zwei unabhängigen  $[\text{FeCl}_4]$ -Anionen. Die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel ist mit weniger als  $0,1^\circ$  für das Fe2- und  $0,4^\circ$  für das Fe2A-haltige Ion eher gering. Die Fe-Cl-Bindungslängen liegen im Bereich der Werte bereits bekannter Komplexe [305]-[309]. Die neutralen Toluolmoleküle sind in den Zwischenräumen zwischen den kationischen Eisenkomplexen zu finden und scheinen einen Einfluss auf die Anordnung der Moleküle im Kristall zu haben. So wird bei strukturell vergleichbaren Komplexen des Typs  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$  häufig eine Co-Kristallisation von Wassermolekülen und in Folge dessen eine Stabilisierung durch das zusätzliche Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet [303][304][306].

Die Elementarzelle mit der empirischen Formel  $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{Fe}_3\text{N}_6\text{O}_{26}$  des  $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6][\text{HCO}_3]$ -Komplexes **2b** enthält nur ein unabhängiges  $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ -Molekül, ein Wassermolekül und ein Hydrogencarbonatanion zum Ladungsausgleich. Im Komplex tritt für den Oximatligand mit den Kohlenstoffen C14-C16 eine Fehlordnung auf, in dessen Folge die entsprechenden Positionen A und B von den Atomen jeweils halb besetzt werden. Im Hydrogencarbonat-Anion sind die Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen mit 1,22 bis 1,26 Å verkürzt im Vergleich zum idealen Carbonat-Anion mit ca. 1,3 Å [310]. Sie weisen damit einen stärkeren Doppelbindungscharakter auf (Referenzwert für C=O 1,23 Å [310]). Ebenso ist eine Abweichung von maximat  $1,5^\circ$  vom idealen Bindungswinkel von  $120^\circ$  zu beobachten. Dies legt nahe, dass die Sauerstoffatome des Anions mit weiteren Partnern im Komplex koordinieren.

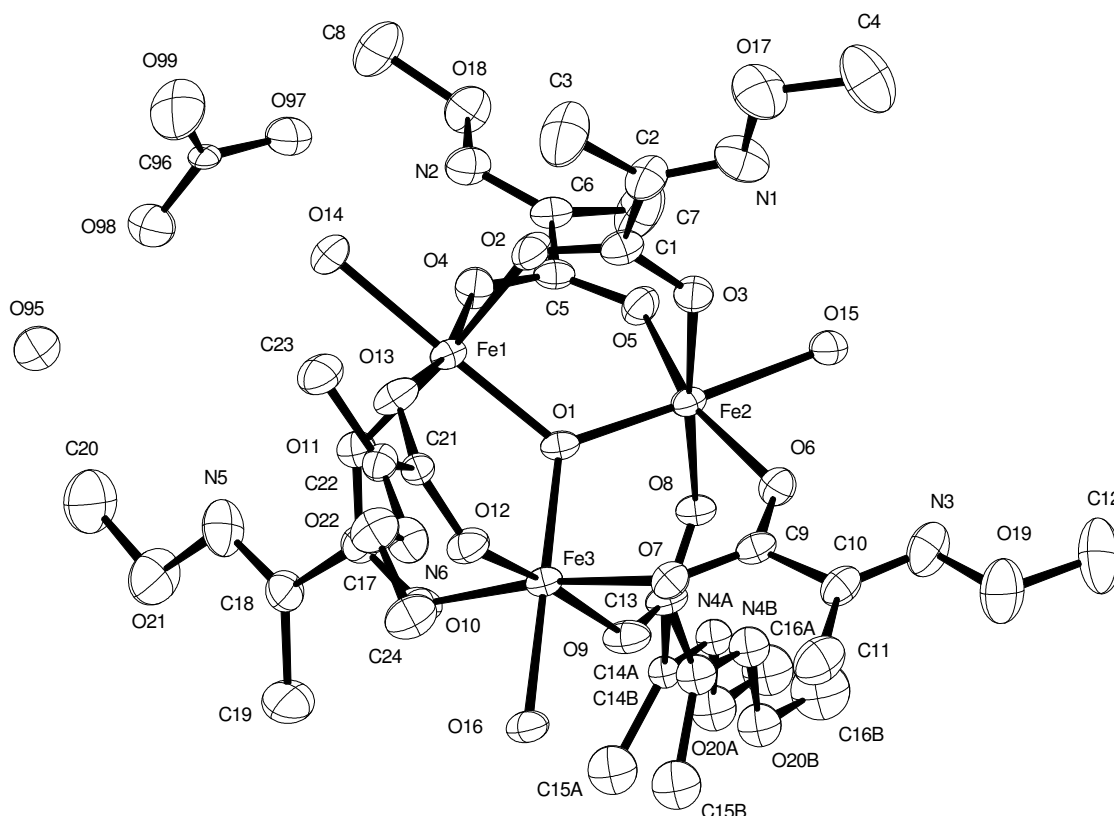
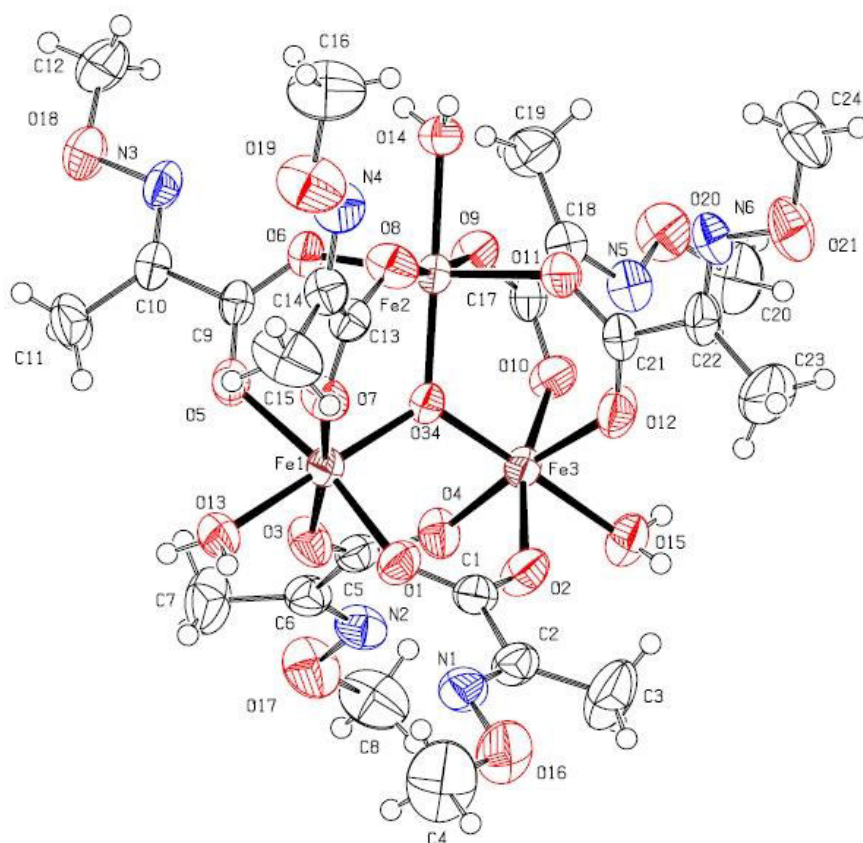


Abb. 89: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6][\text{HCO}_3]$ -Komplexes **2b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-O1 1,911(3); Fe1-O14 2,046(3), Fe2-O1 1,900(3); Fe2-O15 2,79(3); Fe3-O1 1,918(3); Fe3-O16 2,020(3); O97-C96 1,262(5); O98-C96 1,244(5); O99-C96 1,215(5); O1-Fe1-O14 178,89(13), O1-Fe2-O15 177,50(12), O1-Fe3-O16 178,27(13), Fe1-O1-Fe3 119,66(15), Fe2-O1-Fe1 120,94(14); Fe2-O1-Fe3 119,34(14); O98-C96-O97 119,0(4); O99-C96-O97 119,4(4); O99-C96-O98 121,5(4).

Die Elementarzelle mit der empirischen Formel  $\text{C}_{48}\text{H}_{130}\text{Fe}_6\text{N}_{12}\text{O}_{67}$  des  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ -Komplexes **2c** enthält im Gegensatz zu **2a** nur ein unabhängiges Molekül **2c**. Da der Komplex **2c** neutral ist, muss dieser formal ein Fe(II)-Atom aufweisen und ist somit gemischtvalent. Eine lokalisierte Zuordnung dieses Eisen(II)-zentrums innerhalb der Struktur ist nicht möglich, da keine signifikanten Abweichungen in den Fe-O-Bindungslängen oder -winkeln für die Eisenatome erkennbar sind. Die Fe-O<sub>Ligand</sub>-Bindungslängen von 2,0 bis 2,04 Å sind vergleichbar zu denen von Komplex **2a** bzw. **2b** mit 2,00 bis 2,05 Å, welche ausschließlich Fe<sup>III</sup>-Kerne enthalten. Die Bindungen der Komplexe **2** sind aber generell geringfügig kürzer als beim Eisen(II)-Komplex **1** (2,11 Å). Es ist bekannt, dass die Länge der Fe-O-Bindung mit steigender Oxidationszahl des Fe von 2,16 Å für Fe(II)-O auf 2,01 Å für Fe(III)-O abnimmt [311].



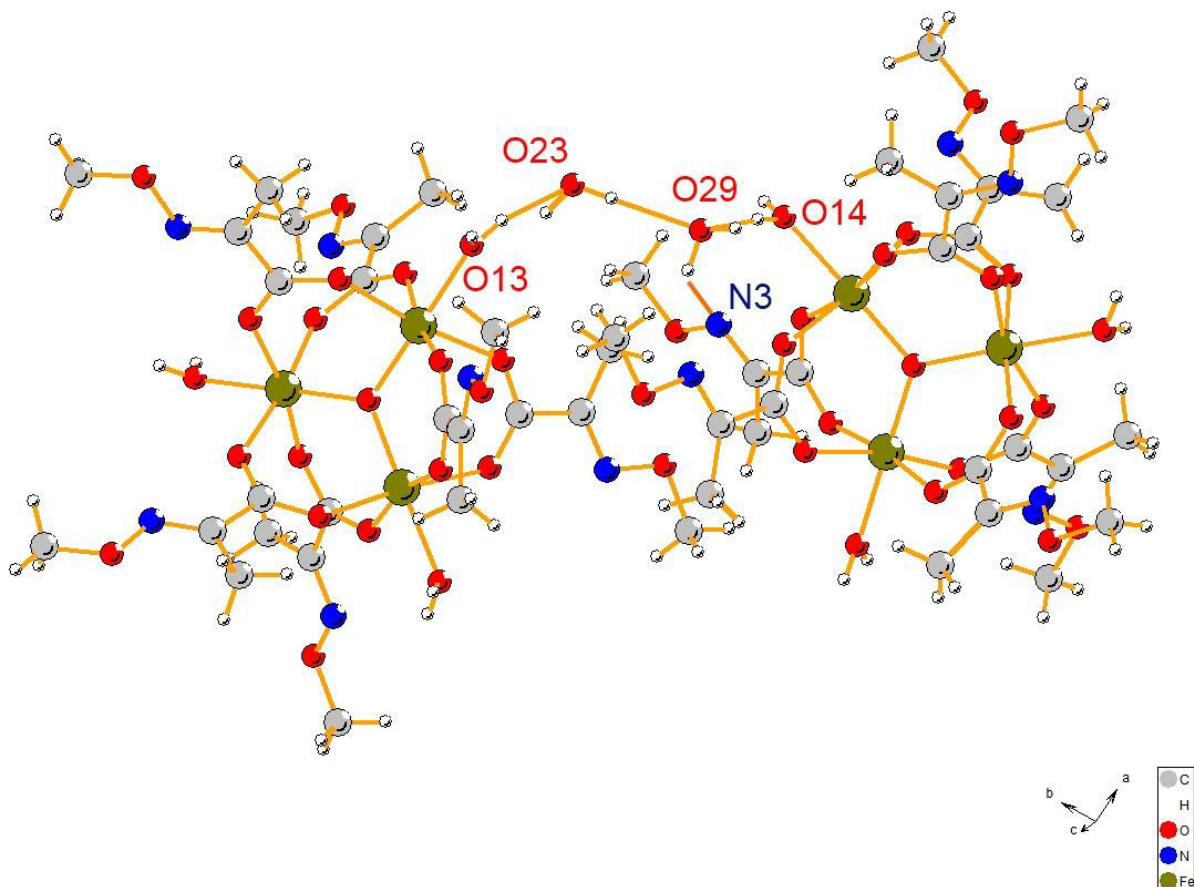


Abb. 91: Ausschnitt der Kristallstruktur des  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ -Komplexes **2c** mit den Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Sauerstoffatomen O13, O14, O23, O29 und einer zusätzlichen Koordination zum Iminstickstoff N3.

Im Falle des  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ -Komplexes **2c** kann gezeigt werden (Abb. 91), dass Wasserstoffbrückenbindungen auch bei einem trinuklearen gemischtvalenten Neutralkomplex auftreten und zur Stabilisierung beitragen können. Drei verschiedene Arten von Sauerstoffbrücken lassen sich in sich Abhängigkeit vom Bindungspartner unterscheiden: zu den Sauerstoffatomen der freien bzw. an den Eisenkomplex koordinierten Wassermoleküle oder zu den Stickstoffatomen des Oximatliganden. Der Abstand zwischen dem Donorsauerstoff und dem Akzeptoratom liegt mit 2,62 bis 3,49 Å im Bereich vergleichbarer Komplexe [313][314]. Die freien Wassermoleküle füllen die Lücken zwischen den Eisenkomplexen und sorgen für deren Anordnung innerhalb der Kristallstruktur durch die Verbrückung über eine kettenförmigen  $[\text{H}_2\text{O}]_4$ -Einheit. Diese wird aus zwei an Eisenzentren koordinierten (O13 und O14) und zwei freien Wassermolekülen (O23 und O29) gebildet. Zusätzlich erfolgt eine Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoffatom N3 der Iminfunktion, was die Struktur zusätzlich stabilisiert.



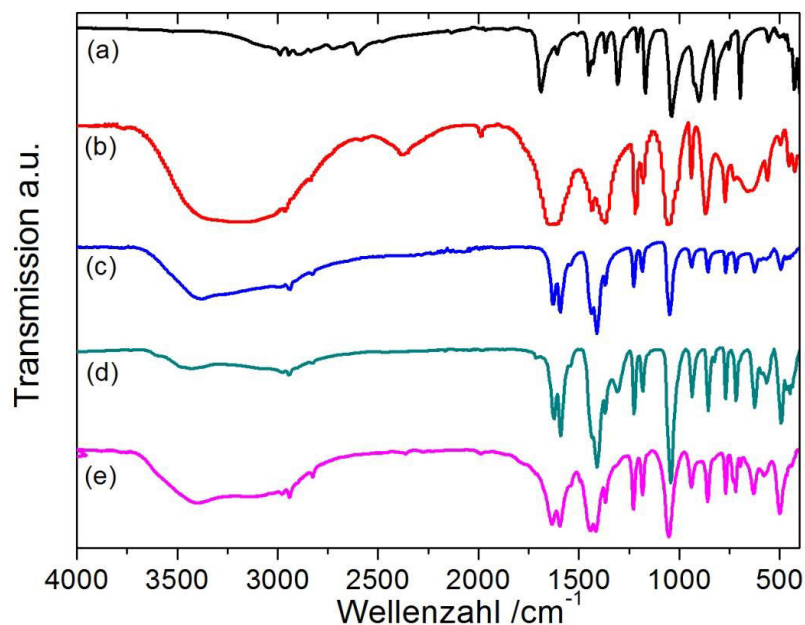


Abb. 92: IR-Spektren a) des Oximatliganden (schwarz), der Eisenoximatkomplexe b)  $\text{FeL}_2$  **1** (rot), c)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$  **2c** (blau), d)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6][\text{HCO}_3]$  **2b** (grün) und e)  $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6][\text{FeCl}_4]$  **2a** (violett).

Tab. 19: Lage ausgewählter IR-Schwingungsfrequenzen des unkoordinierten Oximatliganden im Vergleich zu dem mononuklearen Eisen(II)-Komplex und den verschiedenen trinuklearen Eisenoximatkomplexen.

Schwingung	Oximatligand	$\nu / \text{cm}^{-1}$			
		<b>1</b>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>
koord. $\text{H}_2\text{O}$	-	3136	3245	3200	3267
C=O	1689	1635	1635	1626	1630
C=N	1609	1608	1596	1591	1593
COO	1368	1364	1368	1368	1369
$\text{CO}_3$	-	-	-	1309	-
C-O	1169	1180	1183	1183	1184
N-O	1039	1048	1052	1041	1048

Der Vergleich der IR-Spektren des Eisen(II)oximatkomplexes **1** mit den trinuklearen Komplexen **2a-c** zeigt trotz der deutlichen strukturellen Unterschiede kaum Abweichungen in den Valenzschwingungsfrequenzen (Tab. 19, Abb. 92). Lediglich die Lage der C=N-Bande ist für die Komplexe **2a-c** zu größeren Wellenzahlen verschoben, da bei diesen keine Koordination über die Iminfunktion an die Eisenzentren erfolgt, wie es bei dem Komplex **1** der Fall ist, sondern ausschließlich über die Carboxylgruppe. Aufgrund dieser Bindung über die Carboxylfunktion des Oximatliganden wäre eine Verschiebung der entsprechenden



Bande zu erwarten gewesen, allerdings konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Dennoch liegt der Abstand der beiden Carbonylschwingungen mit etwa  $250\text{ cm}^{-1}$  in einem Bereich, wie er auch bei anderen  $[\text{Fe}_3\text{O}]$ -Komplexen mit koordinierenden  $\text{CO}_2$ -Funktionen ermittelt wurde [315]-[317]. Zusätzlich tritt beim  $[\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6][\text{HCO}_3]$ -Komplex **2c** eine Bande bei  $1309\text{ cm}^{-1}$  auf, die der Schwingung des Hydrogencarbonat-Anions entspricht.

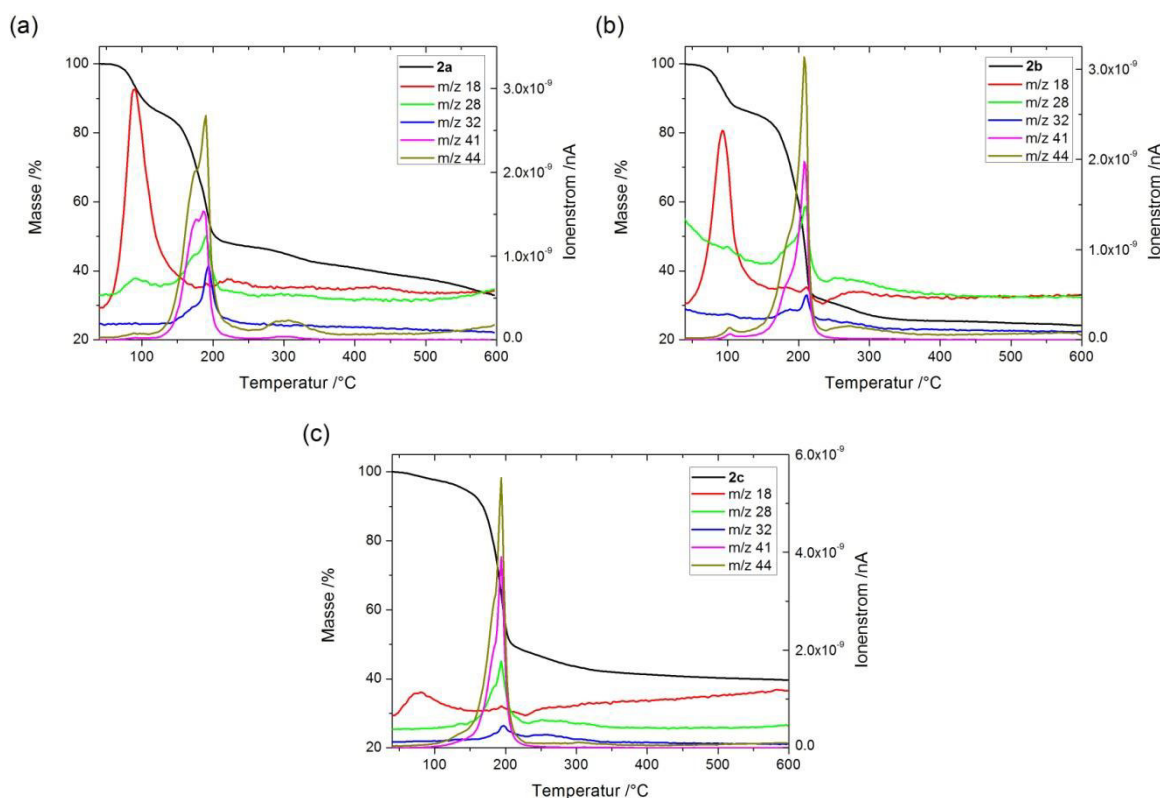


Abb. 93: TGA-Messungen der Komplexe a) **2a**, b) **2b** und c) **2c** unter Heliumatmosphäre.

Die thermische Zersetzung der trinuklearen Eisenoximatkomplexe wurde mittels TGA unter sauerstoffhaltiger und Inertgasatmosphäre untersucht (Abb. 93). Die Eisenoximatkomplexe **2a-c** zeigen dabei untereinander und im Vergleich zu den mononuklearen Eisen(II)- bzw. Kupfer(II)oximatkomplexen ein vergleichbares Verhalten. Auch bei der Zersetzung unter Sauerstoff- bzw. Inertgasatmosphäre ergeben sich nur geringe Unterschiede. Zunächst erfolgt bei etwa  $50^\circ\text{C}$  die Abspaltung des axialen Wassers, was mit einem Masseverlust von 12% einhergeht, und bei etwa  $190^\circ\text{C}$  die Zersetzung der Oximatliganden unter Freisetzung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CHN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Wasser. Bei  $250^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$  wird die keramische Restmasse der Komplexe **2b** bzw. **2c** durch einen Verlust von  $\text{CO}_2$  erreicht. Daraus lässt sich schließen, dass bei der thermischen Behandlung vom Komplex **2b**, bei dem eine keramische Restmasse von 24,3% verbleibt,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsteht (berechnete keramische Restmasse 23,7%).

---

Im Vergleich dazu ist die keramische Restmasse von 39,7%, die bei der thermischen Zersetzung des Neutralkomplexes **2c** erhalten wird, deutlich höher als es für die als Endprodukt entstehenden Eisenoxide FeO (18,9%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (23,9%) und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (23,1%) zu erwarten wäre. Diese große Abweichung ist auf die hohe Umgebungstemperatur während der Messvorbereitung zurückzuführen, die eine Abspaltung eines Teiles des gebundenen Wassers bereits vor der Messung zur Folge hatte. Dieser Anteil konnte in der folgenden Messung nicht mehr berücksichtigt werden.

Im Falle des [Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>]-Komplexes **2a** tritt unter Sauerstoffatmosphäre ein zusätzlicher Zersetzungsschritt bei 550°C unter Freisetzung von CO und CO<sub>2</sub> auf. Offensichtlich ist bei diesem Komplex die vollständige Zersetzung unter Heliumatmosphäre bei 600°C noch nicht abgeschlossen, denn die verbleibende Restmasse von 26,2% ist unter aeroben Bedingungen geringer als unter Inertgas mit 33,0%. Dies deutet daraufhin, dass noch organische Rückstände im oxidischen Material zurückbleiben. Zudem ist ein Verbleib von Chlorid aus dem Gegenion in der Keramik möglich, welches ansonsten durch Sauerstoff zu Chlorgas oxidiert wird und sich somit reines Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27,5% keramische Restmasse) oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (26,6% keramische Restmasse) bilden kann.

### III) Synthese und Charakterisierung des tetranuklearen Eisenoximatkomplex **3**

Aus der Umsetzung zum [Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>]-Komplex **2a** lässt sich ebenfalls mit geringer Ausbeute als Nebenprodukt der tetranukleare Eisenoximatkomplex **3** mit der Zusammensetzung C<sub>102</sub>H<sub>152</sub>Fe<sub>8</sub>N<sub>20</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>68</sub> kristallisieren (Abb. 94). Es ist bekannt, dass derartige Komplexe durch Oligomerisierung aus den [Fe<sub>3</sub>O]-Komplexen entstehen können [318][319]. Wu *et al.* lösten den strukturell verwandten trinuklearen [[Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]\*3H<sub>2</sub>O Komplex in 3-Methylpyridin und konnten in Folge den tetranuklearen [Fe<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(3-Mepy)<sub>4</sub>]\*CH<sub>3</sub>CN Komplex erhalten [318]. Der tetranukleare Komplex **3** weist ein [Fe<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>]<sup>8+</sup>-Zentrum, bestehend aus zwei [Fe<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]-Untereinheiten, sogenannte „butterfly“ oder „bent“-Struktur auf. Bei dieser sind die „äußeren“ Eisenatome *cis*-ständig über die pyramidalen μ<sub>3</sub>-Sauerstoffatome verbrückt. Alternativ sind in der Literatur für strukturell ähnliche tetranukleare Komplexe die Konformationen „planar“ bzw. „chairlike“ in Abhängigkeit von der Anordnung der Eisen- und Sauerstoffatome in Bezug auf die Fe<sub>3</sub>-Ebene möglich [320][321].

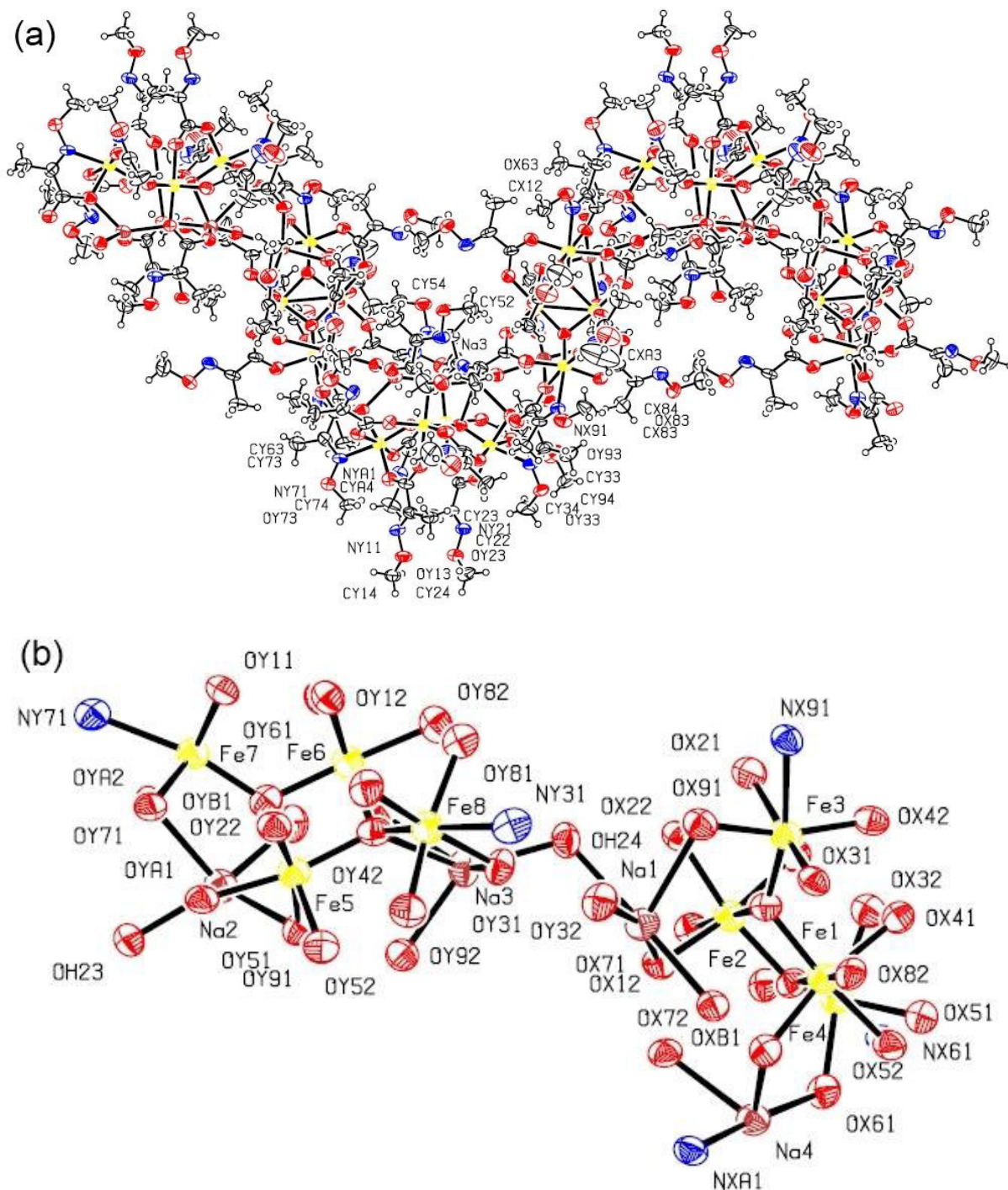
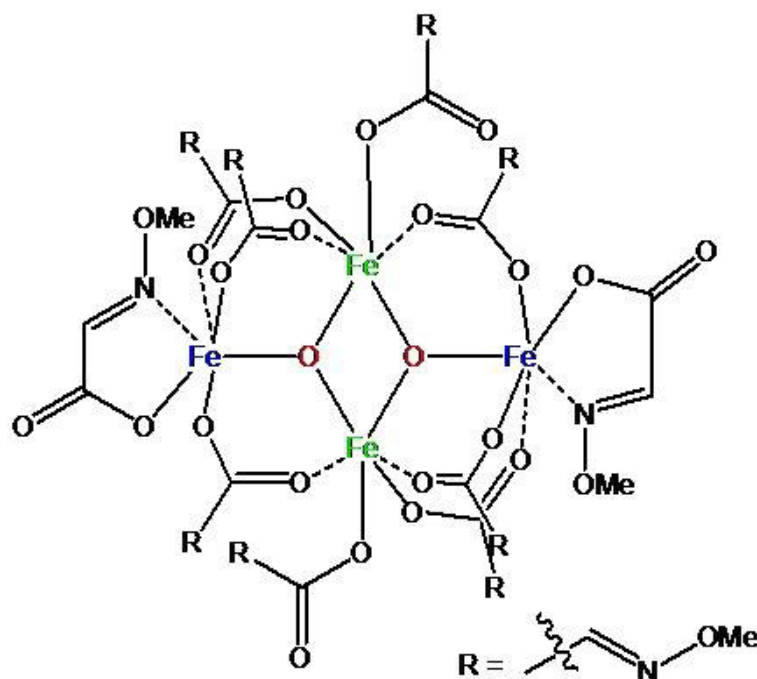


Abb. 94: ORTEP-Darstellung a) der Molekülstruktur und b) des zentralen Bereichs des  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_2\text{L}_{10}]$ -Komplexes **3**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-OXB2 1,944(7); Fe1-OXB1 1,956(7); Fe2-OXB1 1,932(7); Fe2-OXB2 1,978(7); Fe3-OXB2 1,820(6); Fe4-OXB1 1,825(6); Fe5-OYB2 1,912(7); Fe5-OYB1 1,973(7); Fe6-OY61 1,978(7); Fe6-OYB2 1,993(7); Fe7-OYB1 1,840(6); Fe8-OYB2 1,844(7); Fe4-OXB1-Fe2 122,3(4); Fe4-OXB1-Fe1 128,2(4); Fe2-OXB1-Fe1 97,7(3); Fe3-OXB2-Fe1 122,9(4); Fe3-OXB2-Fe2 128,7(4); Fe1-OXB2-Fe2 96,6(3); Fe7-OYB1-Fe6 121,7(4); Fe7-OYB1-Fe5 129,6(3); Fe6-OYB1-Fe5 97,2(3); Fe8-OYB2-Fe5 120,2(4); Fe8-OYB2-Fe6 128,6(4); Fe5-OYB2-Fe6 97,3(3); OXB1-Fe2-OXB2 82,6(3); OXB2-Fe1-OXB1 82,8(3); OYB1-Fe6-OYB2 82,1(3); OYB2-Fe5-OYB1 83,2(3).

Die zentralen Sauerstoffatome OXB1 und OXB2 sind leicht aus der Ebene der  $\text{Fe}_3$ -Dreiecke verschoben. Die Summe der  $\text{Fe}-\mu_3\text{O}-\text{Fe}$ -Winkel um die zentralen, verbrückenden Sauerstoffe beträgt  $348,2^\circ$  und ist damit kleiner als bei den trinuklearen Komplexen mit  $360^\circ$ . Dies ist auf die zentrale  $[\text{Fe}_4\text{O}_2]$ -Struktur zurückzuführen, die eine Reduktion von  $120^\circ$  auf  $97,7^\circ$  des  $\text{Fe2-OXB1-Fe1-}$  bzw.  $96,6^\circ$   $\text{Fe2-OXB2-Fe1-}$  Winkels zur Folge hat. Im Vergleich dazu werden die übrigen  $\text{Fe-OXB1-Fe-}$  bzw.  $\text{Fe-OXB2-Fe-}$  Winkel um  $2^\circ$  bis  $9^\circ$  im Vergleich zum Idealwert von  $120^\circ$  des Dreikerners vergrößert. Auch die  $\mu_3\text{O-Fe-}\mu_3\text{O}$ -Winkel von  $83^\circ$  weisen eine deutliche Abweichung vom Idealwert für Oktaederwinkel von  $90^\circ$  auf. In diesem Zusammenhang verändern sich die  $\text{Fe-O}$ -Bindungslängen aber nur geringfügig. Bei den Eisenatomen Fe1, Fe2, Fe5 und Fe6, die an beiden  $\text{Fe}_3$ -Ebenen beteiligt sind, kommt es zu einer Streckung um  $0,03$  bis  $0,08 \text{ \AA}$ , während die Bindung zu den äußeren Eisenatome um  $0,06$  bis  $0,08 \text{ \AA}$  verkürzt wird. In Folge dessen herrscht ein Unterschied von etwa  $0,1 \text{ \AA}$  zwischen längster (Fe1-OXB1  $1,96 \text{ \AA}$ ) und kürzester Bindung (Fe3-OXB2  $1,82 \text{ \AA}$ ).



Schema 24: Vereinfachte Darstellung der Eisen-Sauerstoffgerüststruktur des  $\text{Na}_2[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{L}_{10}]$ -Komplexes 3. In rot sind die  $\mu_3$ -Sauerstoffatome, in grün die inneren und in blau die äußeren Eisenatome dargestellt.

Zehn Oximatliganden umgeben das Eisen-Sauerstoff-Zentrum und binden an die Eisenatome auf drei verschiedene Arten in Abhängigkeit von den koordinierenden Gruppen (Schema 24). Dabei wird die Anordnung der Liganden durch die Konformation des  $[\text{Fe}_4\text{O}_2]$ -Kerns bedingt [319]. Jedes der Eisenatome weist eine verzerrte oktaedrisch Koordinationssphäre auf. Die zentralen Fe1, Fe2, Fe5 und Fe6-Atome werden durch zwei  $\mu_3$ -Sauerstoffatome und durch vier Liganden über die Carboxylfunktion koordiniert. Dabei

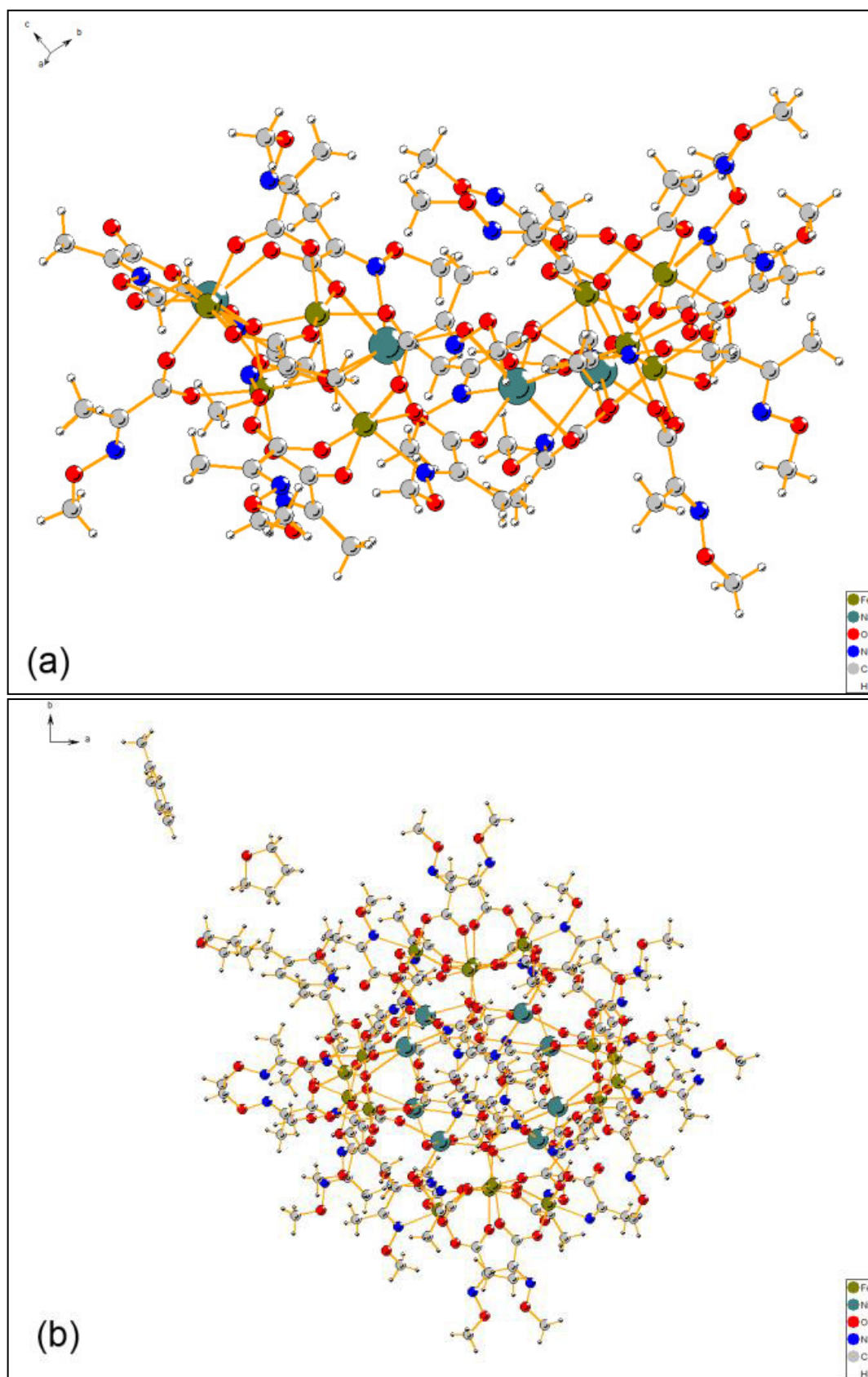
---

koordinieren drei dieser Oximatliganden mit einem weiteren äußeren Eisenzentrum, während der vierte nur einfach bindet. Die äußeren Eisenatome Fe3, Fe4, Fe7 und Fe8 weisen eine Bindung zu einem  $\mu_3$ -Sauerstoff, zwei Bindungen zu einem Liganden, die wie beim mononuklearen Eisen(II)oximatkomplex **1** über den Iminstickstoff und die Carboxylfunktion bindet, und drei Bindungen über Carboxylfunktionen dreier weiterer Liganden auf. Letztere sind so angeordnet, dass sich jeweils die beiden Liganden, die an zwei Eisenatomen koordinieren *trans* und mit größtmöglichem Abstand diagonal zur Achse der zentralen, verbrückenden Sauerstoffe OXB1-OXB2 bzw. OYB1-OYB2 gegenüberstehen. Die Fe-O<sub>Ligand</sub>-Bindungen liegen im Bereich zwischen 1,96 bis 2,08 Å und entsprechen damit ebenso wie die längeren Fe-N-Bindungsabstände mit 2,29 bis 2,32 Å den erwarteten Werten.

Zwei Natriumionen führen zum Ladungsausgleich innerhalb des  $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{L}_{10}]^{2-}$  Moleküls. Diese koordinieren in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung (Abb. 95a), die aus einem Wassermolekül, vier Sauerstoffatomen und einem Iminstickstoff besteht. Ein Natriumatom bindet dabei zu einem  $\mu_3$ -Sauerstoff. Die Bindungslänge von Na-( $\mu_3$ -O) ist mit 2,72 bis 2,75 Å vergrößert gegenüber den weiteren Na-O-Kontakten von 2,27 bis 2,48 Å. Der Iminstickstoff und drei der weiteren Sauerstoffatome entstammen den Liganden, die an den äußeren Eisenzentren nur einfach über ihre Carboxylfunktionen binden. Die Bindung von Natrium zum Stickstoff ist mit 2,64 bis 2,87 Å größer als die zu den Sauerstoffatomen und bedingt den verzerrten Koordinationspolyeder.

Durch die Anordnung von vier Natriumionen, verbrückt durch den Sauerstoff eines Wassermoleküls bzw. durch eine Carbonylgruppe zwischen zwei Eisenkomplexionen, bildet sich eine helikale Gesamtstruktur entlang der c-Achse aus (Abb. 95). Im Zentrum der Helix sind die Natriumatome und die einfach bindenden Oximatliganden zu finden, um welche sich die  $[\text{Fe}_4\text{O}_2]$ -Zentren und weiter außen die verbrückenden Liganden gruppieren. In der Peripherie koordinieren zusätzlich die neutralen Lösungsmittelmoleküle Toluol und Tetrahydrofuran. Auch bei anderen Komplexen konnte koordiniertes Natrium beobachtet werden, welches die Komplexe in der Kristallstruktur anordnet und für Ladungsausgleich sorgt [322][323]. Der Iminocarboxylkomplexe  $\{[\text{MnL}]_2\text{Na}_4\text{Cl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  [323] bildet durch die Anwesenheit von Natriumionen polymerartige Strukturen aus (Abb. 111 im Anhang), deren Aggregationsgrad durch dessen Konzentration eingestellt werden kann. Bei diesen liegen Sandwich-artige Schichten aus  $[\text{ML}]^-$  vor, in deren Mitte sich die Natriumatome anordnen. In  $\{[\text{Mn}(\text{L})]\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [323] liegen vergleichbare „Natriumbrücken vor (Abb. 112 im Anhang). Die Na-O Kontakte zu den „verbrückenden“ Wassermolekülen sind aber mit 2,72 Å länger als im Komplex **3** mit 2,27 bis 2,52 Å. Im Unterschied handelt es sich hier um Komplexe mit nur einem Metallzentrum.







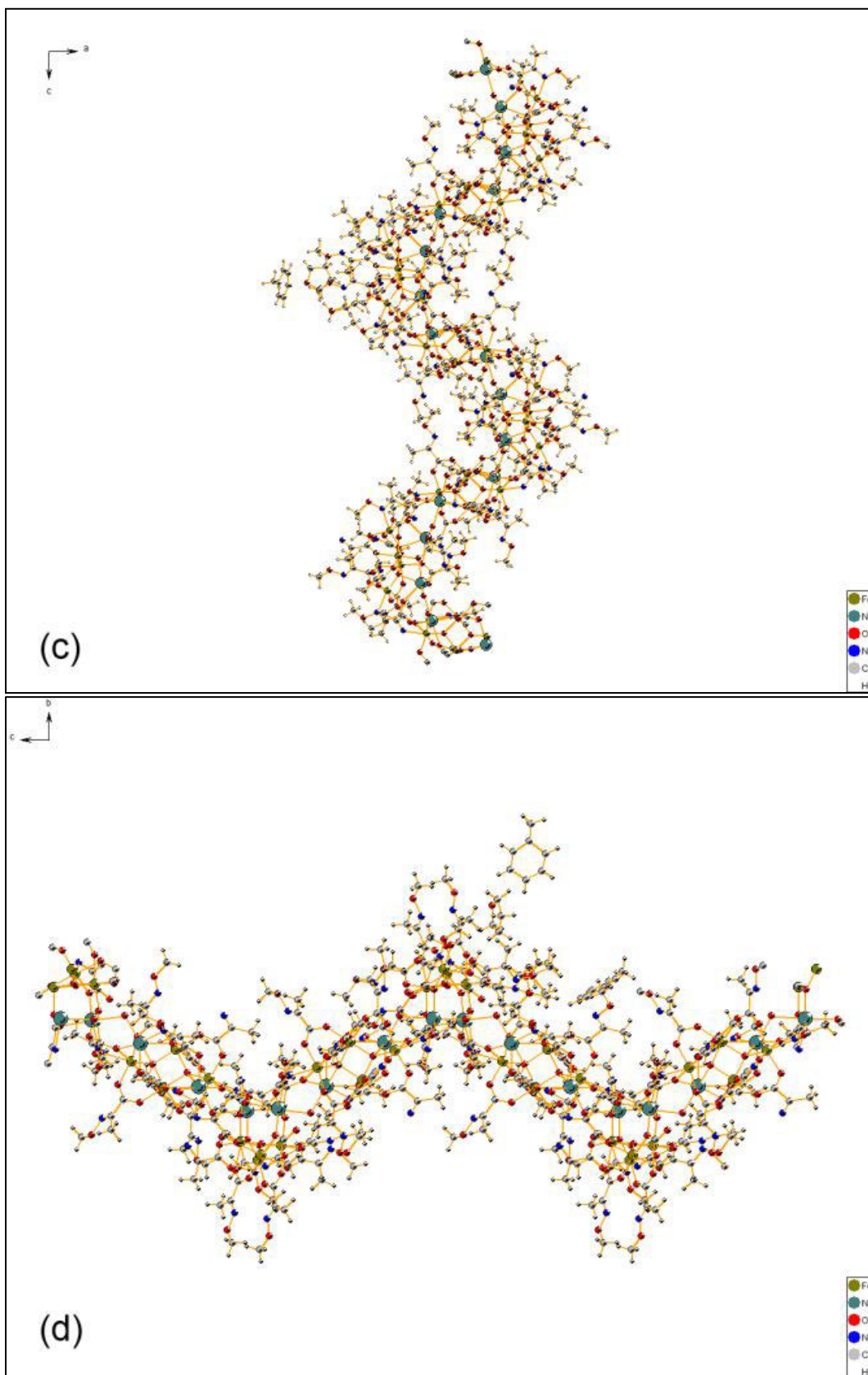


Abb. 95: Kristallografische Darstellungen des  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_2\text{L}_{10}]$ -Komplexes **3** mit Ansicht a) auf die verbrückenden Natriumionen (türkis) und auf die b) [001], c) [010], d) [100] Ebene.

---

## 6.2 Bildung des delafossitartigen Mischoxids CuFeO<sub>2</sub> aus den Oximatkomplexen

---

Für die Synthese des delafossitartigen Mischoxids CuFeO<sub>2</sub> wurden der Kupferoximatkomplex und der Eisenoximatkomplex **1** ausgewählt. Zunächst werden die Komplexe in Ethanol gelöst und bei 110°C zu einem Grünkörper umgesetzt. Das koordinierte Wasser wird entfernt und ein Teil des zweiwertigen Eisens oxidiert, wie die beobachtete Farbänderung von grün nach braun vermuten lässt. Durch das Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils an Luft bilden sich verschiedene Metalloxide als Zwischenphasen (Abb. 96a). Ziel war es die geringste Temperatur für den Umsatz zum CuFeO<sub>2</sub> Mischoxid zu ermitteln.



Bei 450°C werden nanokristallines CuO und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aus dem Grünkörper gebildet. Bei Erhöhung der Temperatur auf 575°C kann das Kristallisieren einer zweiten Eisenphase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet werden. Ab einer Temperatur von 750°C findet die vollständige Umsetzung der Kupfer- und Eisenoxide in einer Festkörperreaktion zur eisenreichen CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase und CuO nach Gleichung 8 und 9 statt. Im abschließenden Schritt reagieren diese beide Oxide unter Inertatmosphäre nach Gleichung 10 zum gewünschten delafossitartigen Mischoxid CuFeO<sub>2</sub>. Diese Reaktion ist reversibel und es kann der Mischoxidvorläufer CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch Aufheizen unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zurückgewonnen werden. Das resultierende Mischoxid ist einphasig und kristallin. Es können keine weiteren Nebenphasen mittels XRD beobachtet werden. Eine direkte Umsetzung in das delafossitartige CuFeO<sub>2</sub> ist nicht möglich. Dabei bilden sich elementares Eisen aus dem Eisen(II)oximatkomplex **1** und elementares Kupfer aus der Reduktion des Cu<sub>2</sub>O (Abb. 96b) [324].

Damit zeigt sich, dass es möglich ist einphasiges CuFeO<sub>2</sub> bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen herzustellen. Dies ist möglich, da beim Einsatz der molekularen Vorläufer und auch bei den Sol-Gel-Methoden [325]-[327] eine homogenere Vermischung erreicht werden kann, was die Reaktionszeit und -temperatur im Vergleich zum Einsatz von Metalloxiden als Ausgangsstoffe deutlich verringert. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von molekularen Ausgangsverbindungen ist ihre definierte Zersetzung im Gegensatz zu weniger definierten Vorläufern, wie sie typischerweise in der Sol-Gel-Synthese Anwendung finden.

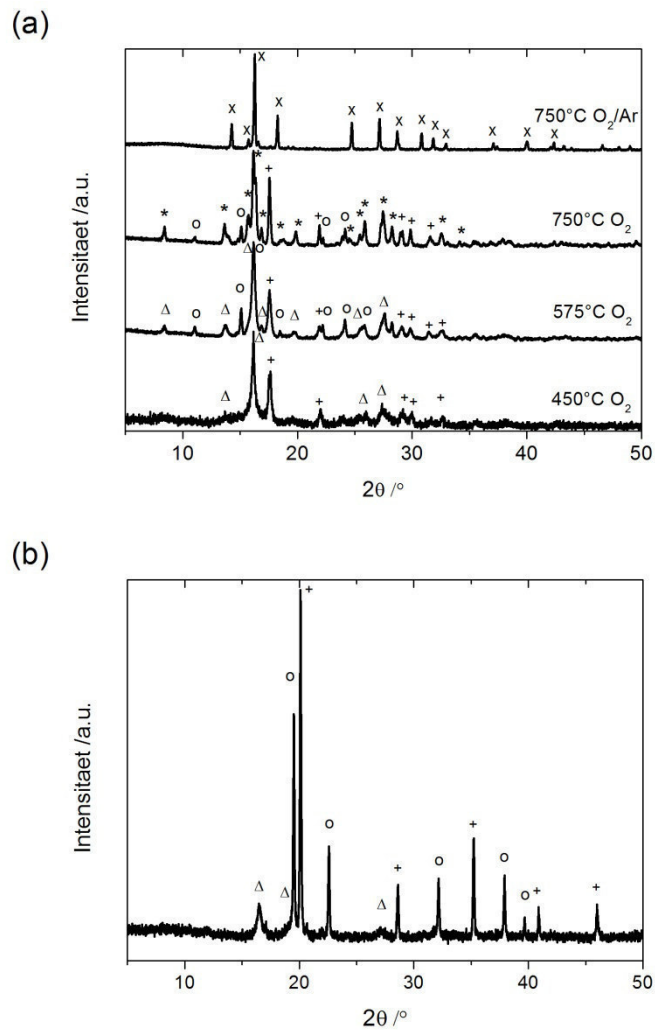


Abb. 96: a) Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzung einer Mischung aus Kupfer(II)- und Eisen(II)-Oximatkomplexen im Verhältnis 1:1 unter Ausbildung verschiedener Oxide nach 6 h Reaktion an Luft und unter Inertgasatmosphäre:  $\Delta$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; +  $\text{CuO}$ ; o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; \*  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; X  $\text{CuFeO}_2$  [297]. b) Röntgenpulverdiffraktogramm der Zersetzung der Kupfer(II)- und Eisen(II)-Oximatkomplexes unter Inertgasatmosphäre bei 650°C:  $\Delta$   $\text{Cu}_2\text{O}$ ; +  $\text{Cu}$ ; o  $\text{Fe}$ .

### 6.3 Einstellung der Spinnparameter der Oximat/PAN-Spinnlösung

Um Oxidfasern der Zusammensetzung  $\text{CuFeO}_2$  erzeugen zu können, musste zunächst eine geeignete Mischung aus Polyacrylnitril und den Oximaten in Dimethylformamid ermittelt werden, die eine für den Spinnprozess geeignete Viskosität und elektrische Leitfähigkeit aufweist. Unterschiedlich konzentrierte PAN-Lösungen wurden mit den beiden mononuklearen Metalloximatkomplexen im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 zu einer 10 wt.% Oximatlösung in PAN/DMF vermischt und anschließend versponnen. Die erhaltenen Fasern wurden mikroskopisch untersucht und ihre Faserdicke bestimmt (Abb. 97, Tab. 20).

Tab. 20: Abhängigkeit des Faserdurchmessers  $d_{\text{Faser}}$ , der Standardabweichung  $\sigma$  und der Häufigkeit von spindelförmigen Faserverdickungen vom Polyacrylnitrilgehalt der Spinnlösung.

wt.% PAN-Lösung	$d_{\text{Faser}} / \mu\text{m}$	$\sigma / \mu\text{m}$	Faserverdickungen
10	0,23	0,08	häufig
11	0,31	0,05	gering
12	0,62	0,16	gering
13	0,70	0,29	hohe Anzahl

Es zeigt sich, dass aus PAN-Lösungen mit einem Massenanteil von weniger als 10 wt.% keine Fasern gesponnen werden können, da die Viskosität zu gering ist und lediglich Elektrospühen auftritt. Erst ab 10 wt.% PAN kann das Abreißen des Polymerstrahls vermieden werden. Allerdings tritt noch eine hohe Anzahl an Verdickungen auf. Durch Erhöhen der PAN-Konzentration kann deren Bildung unterdrückt und können gleichförmige Fasern erzeugt werden. Gleichsam nehmen die Faserdicke und deren Standardabweichung zu. Bei Erhöhung des Polymergehaltes in der Spinnlösung um 1 wt.% erhöht sich der Faserdurchmesser von 310 nm auf das Doppelte von 620 nm. Gleichsam verdreifacht sich die Standardabweichung. Beim Einsatz der 13 wt.% PAN-Lösung ist die Viskosität der zu verspinnenden Lösung so hoch, dass die Fließgeschwindigkeit so stark reduziert ist, dass es wiederum zum Abreißen des Polymerstrahls kommen und sich eine Vielzahl Verdickungen ausbilden können.



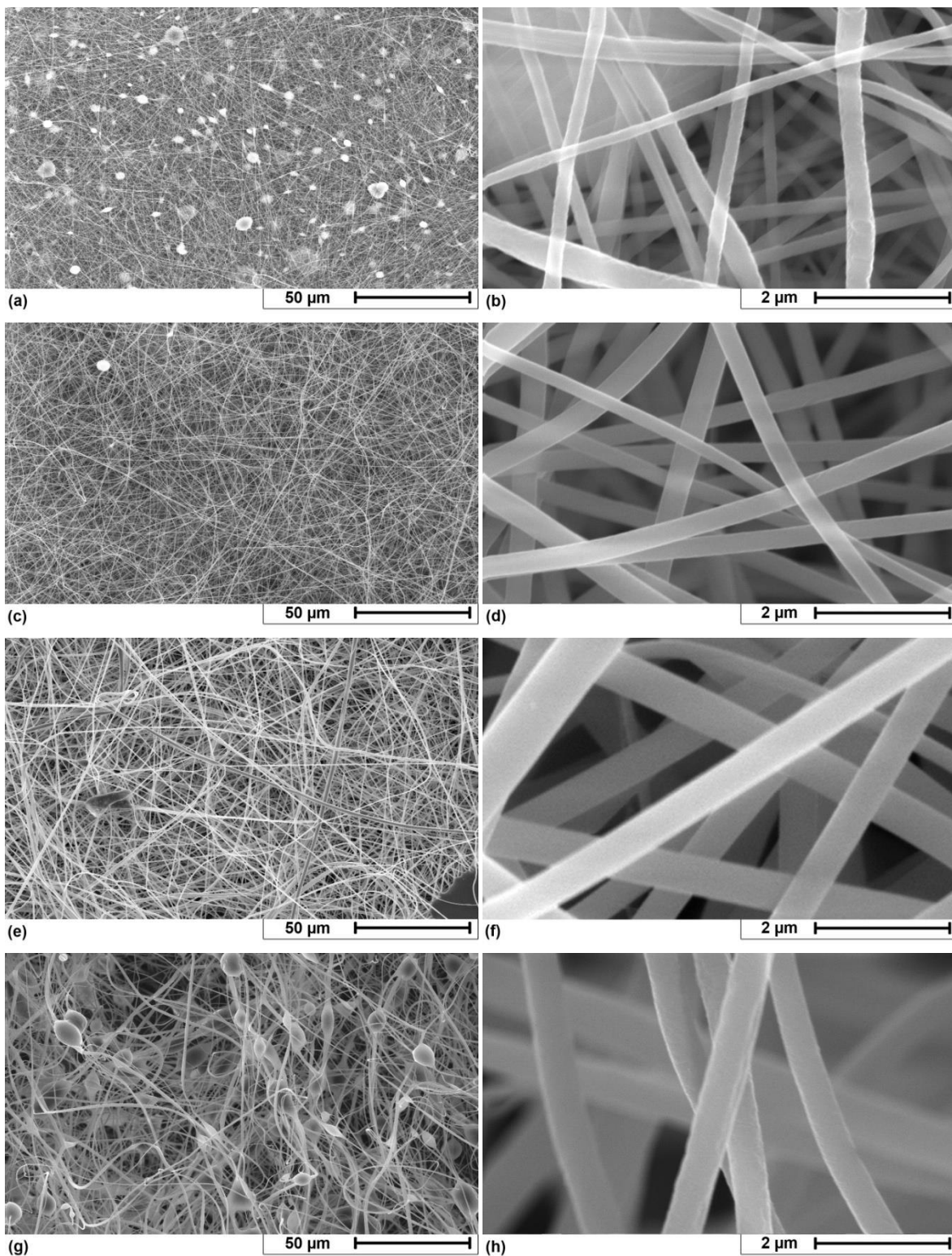


Abb. 97: SEM-Aufnahmen der Oximat-PAN-Kompositfasern versponnen aus einer a,b) 10 wt.%, c,d) 11 wt.%, e,f) 12 wt.% und g,h) 13 wt.% PAN-Lösung (Spinnparameter: U 30 kV, T 22°C, 43 % r. F., 0,9 cm Kanüledurchmesser)

Die Untersuchung der erhaltenen Kompositfasern mittels IR-Spektroskopie zeigt, dass nach dem Spinnvorgang die verwendeten Oximate nahezu unverändert vorliegen (Abb. 98). Neben den charakteristischen Banden bei  $2941\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{CH}_2$ -Schwingung,  $2244\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung und  $1731\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung für Polyacrylnitril lassen sich die charakteristischen Banden der Oximatkomplexe bei  $1657\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1592\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $1362\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COO}$ ),  $1184\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ) und  $1051\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}-\text{O}$ ) deutlich erkennen. Dabei wird die asymmetrische  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung zu größeren Wellenzahlen, die  $\text{C}=\text{N}$ -Bande zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich zu den ungelösten Metalloximatkomplexen verschoben. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Oximatkomplexe strukturell intakt sind und lediglich mit dem Polymer in koordinative Wechselwirkung treten.

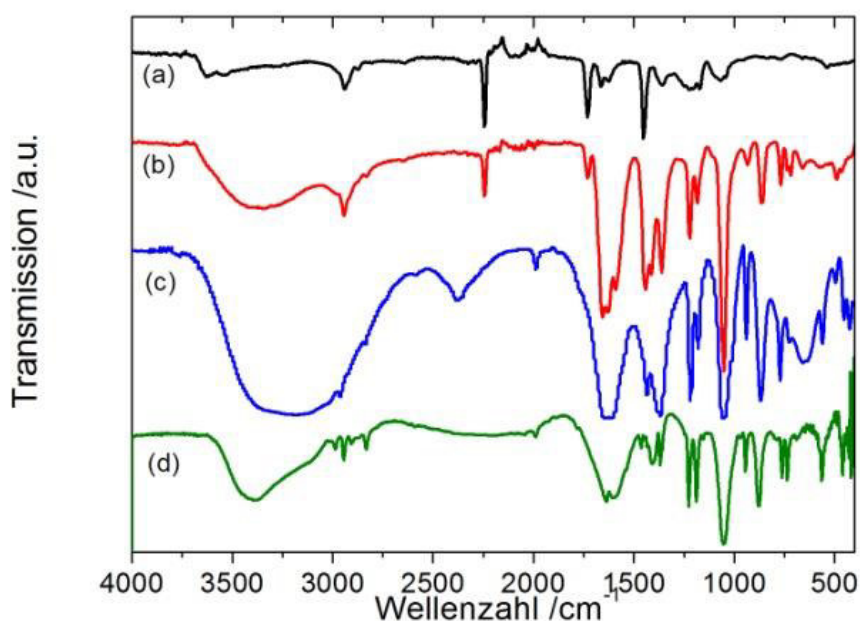


Abb. 98: IR Spektren (a) der PAN Fasern, (b) der Oximat/PAN-Hybridfasern, (c) des Eisen(II)-und (d) des Kupfer(II)-Oximatkomplexes.

Somit lassen sich gleichförmige Eisen-/Kupferoximat-PAN-Hybridfasern ohne spindelförmige Verdickungen aus den Spinnlösungen mit 11 wt.% bzw. 12 wt.% PAN-Lösung herstellen, die jeweils 10 wt.% Oximatkomplexe im Verhältnis 1:1 enthalten. Für den weiteren Prozess stehen Fasern mit einem Durchmesser 310 nm und 620 nm zur Verfügung.



## 6.4 Umwandlung der Oximat/PAN-Komposit-Fasern zu $\text{CuFeO}_2$

Nach dem Spinnprozess werden die Oximat/PAN-Kompositfasern zum  $\text{CuFeO}_2$  Delafossit prozessiert. Ziel ist es die Faserstruktur während des Kalzinierungsprozesses zu erhalten. Im ersten Schritt erfolgt die Umsetzung unter Sauerstoffatmosphäre bei  $750^\circ\text{C}$  verbunden mit einer Farbänderung des Materials von hellgelb nach braun und einer deutlichen Reduktion des Faserdurchmessers auf ca. 180 nm (Tab. 21, Abb. 99). Damit scheint die Faserdicke der Oxide ausschließlich vom Gehalt an Metallvorläufern abzuhängen. Es ergibt sich durch einen höheren Polymergehalt keine Auswirkung auf die Packungsdichte der Kristallite, die die  $\text{CuFeO}_2$  Fasern bilden. Die Reduktion des Faserdurchmessers ist auf die vollständige Zersetzung des Polymers und der Metalloximatkomplexe zurück zu führen, welche zu einem erheblichen Masseverlust aufgrund der Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten aus dem Polymer sowie den Oximatkomplexen (vgl. TGA-Analyse in Kap. 6.1.2.). Als Ergebnis des ersten Prozessierungsschrittes entsteht als Hauptbestandteil die eisenreiche  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Phase, wie schon in den vorangegangenen Versuchen ohne die Verwendung eines strukturierenden Templates nach der thermischen Behandlung beobachtet wurde (siehe XRD-Analyse der temperaturabhängigen Zersetzung in Kap. 6.2). Die elektronenmikroskopische Analyse zeigt (Abb. 99a,b), dass die Faserstruktur erhalten bleibt und sich glatte durchgängige Mischoxidfasern ausbilden, welche keine Lücken oder Vertiefungen in der 1D Struktur aufweisen. Nach der finalen Prozessierung unter Argonatmosphäre wird die Faseroberfläche rauer und es entsteht eine partikuläre Struktur (Abb. 99c,d). Der Faserdurchmesser bleibt konstant bei etwa 180 nm im Vergleich zum Zwischenprodukt der Sauerstoffprozessierung. Nach dem gesamten Prozessierungsprozess liegen die Fasern als zusammenhängendse Faservlies vor und es erscheint möglich, dass sich durch Variation des Oximatgehaltes in der Spinnlösung dünnere bzw. dickere Fasern erzeugen lassen.

Tab. 21: Überblick über die Veränderung des Faserdurchmessers mit Standardabweichung nach den einzelnen Prozessschritten.

Hybrid	Faserdurchmesser (Standardabweichung) / $\mu\text{m}$	
	$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CuO}$	$\text{CuFeO}_2$
310 (50)	170 (50)	180 (30)
620 (160)	180 (60)	170 (30)

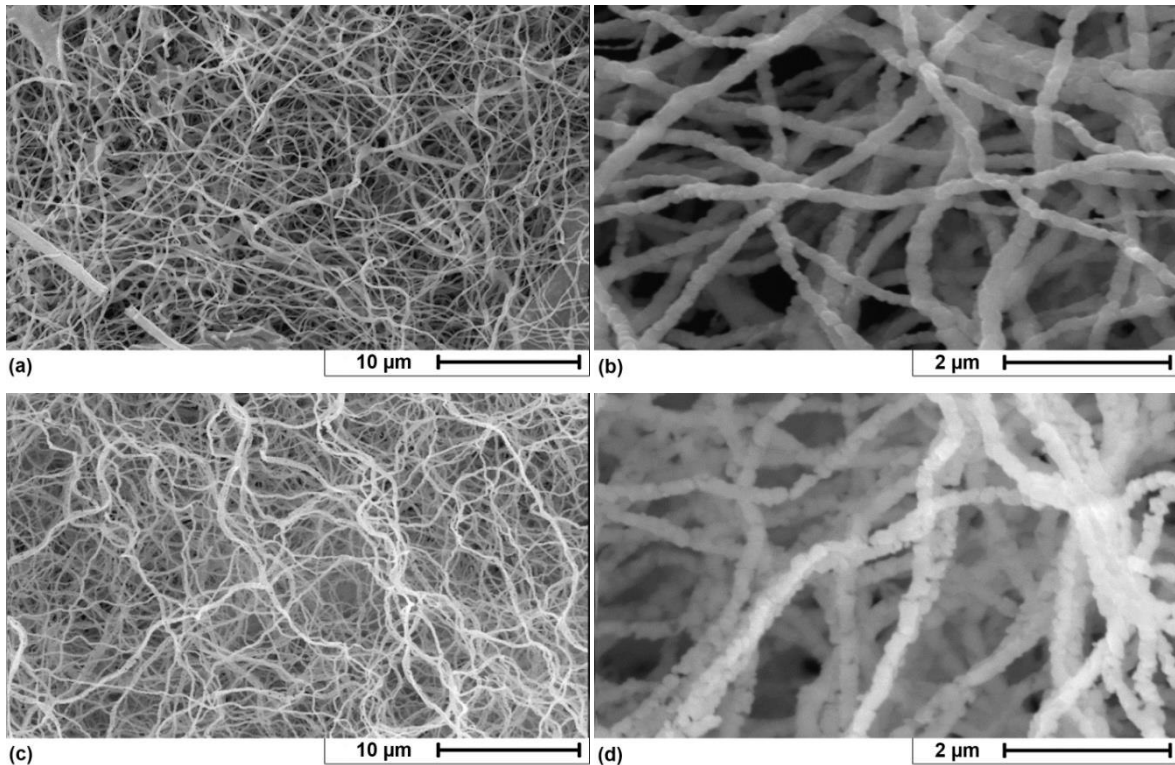


Abb. 99: SEM-Aufnahmen der 12 wt.% PAN-Oximathybridfasern a,b) nach der Sauerstoff- und c,d) Inertgasprozessierung bei 750°C.

Die XRD-Analyse der Mischoxidfasern nach der Prozessierung unter Inertgas (Abb. 100) zeigt eine ähnliche Charakteristik wie der reine  $\text{CuFeO}_2$  Standard (JCPDS Nr. 31918) und pulverförmiges Material, erzeugt aus der direkten Festkörperreaktion der beiden Metalloximate (Kap. 6.2).

Somit konnte gezeigt werden, dass durch Elektrospinnen unter Nutzung einer Vorläuferroute basierend auf mononuklearen Eisen(II)- und Kupfer(II)-oximatkomplexen oxidische 1D Nanostrukturen in Form eines delafossitartigen Mischoxids der Zusammensetzung  $\text{CuFeO}_2$  synthetisiert werden können. Dabei wird vor allem die gute Löslichkeit der Komplexe in der Polymerlösung und die definierte Zersetzung dieser Komplexe ausgenutzt, die es ermöglicht die durch den Spinnprozess erzeugte Morphologie auch nach mehreren Prozessierungsschritten zu erhalten.

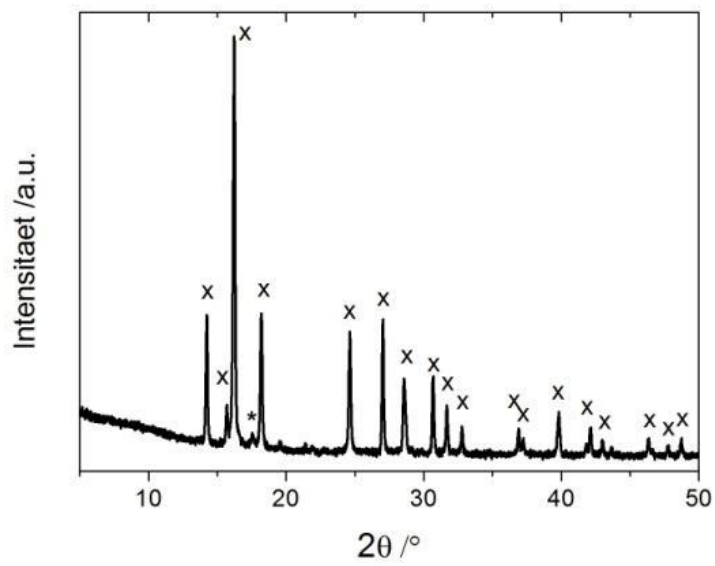


Abb. 100: XRD der CuFeO<sub>2</sub>-Mischoxidfasern (bezeichnet mit x) mit einer geringen CuO Verunreinigung (bezeichnet mit \*).

## 7 Anwendungen

### 7.1 Photokatalytischer Schadstoffabbau durch strukturierte $\text{TiO}_2$ und ZnO Materialien

Der Einfluss verschiedener Faktoren auf den photokatalytischen Schadstoffabbau im wässrigen Medium wurde anhand des organischen Farbstoffs Methylenblau (MB) untersucht. Getestet wurden dabei verschiedene Porositäten und Morphologien der Materialkompositionen aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , ZnO bzw. Kohlenstoff. Vor dem Beginn der Lichtreaktion wurde das Farbstoff-Katalysatorsystem jeweils eine halbe Stunde im Dunkeln durchmischt, um eine Adsorption der MB-Moleküle auf der Oberfläche zu ermöglichen. Als Vergleich diente der Blindabbau bzw. Photolyse des Farbstoffs unter Lichteinstrahlung ohne jeglichen Katalysator. Dessen Geschwindigkeit ist im Vergleich zu allen getesteten Katalysatormaterialien äußerst gering.

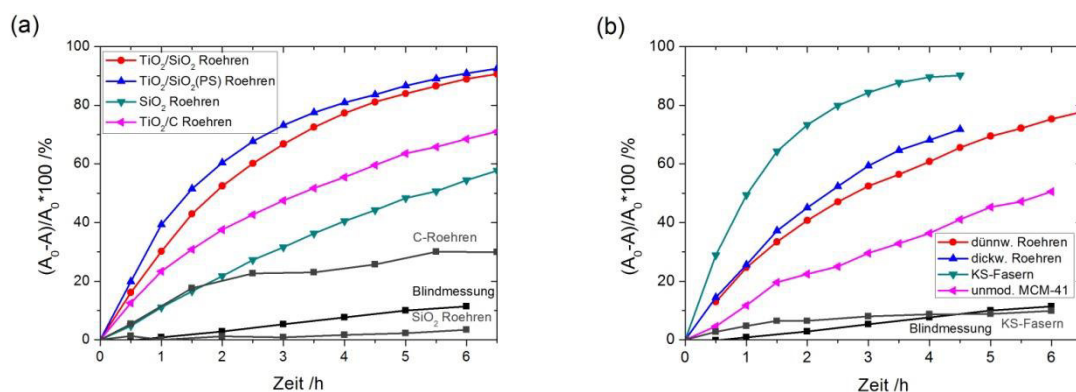


Abb. 101: Darstellung des prozentualen Abbaus von Methylenblau in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedener Katalysatoren: a) aufgesprühte  $\text{TiO}_2$  Partikel auf verschiedene Substrate und b)  $\text{TiO}_2$  aufgebracht auf MCM-41 Fasern und Röhren. (Als Referenz sind der Blindabbau unter Lichteinstrahlung ohne Katalysator in schwarz und die Farbstoffadsorption auf dem Katalysator im Dunkeln in grau dargestellt. Die Verknüpfung der einzelnen Messpunkte dient ausschließlich der deutlicheren Darstellung.)

Zunächst wurde der Einfluss verschiedener Trägermaterialien untersucht (Abb. 102). Dabei wurden die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel in zwei verschiedenen Techniken aufgebracht. Auf die Siliziumdioxid- und die mikroporösen Kohlenstoffröhren wurden sie mittels eines Soles aufgesprüht (siehe Kap. 4.1.2 und 5.4.2), während sie auf die mesoporösen MCM-41 Materialien durch Einbringen von Titanocendichlorid in die Poren und anschließender Kalzinierung aufgebracht wurden (Kap. 4.2.4). Ein Vergleich der auf Siliziumdioxid basierenden Komposite zeigt nur einen geringen Unterschied im Umsatz der beiden effektivsten Katalysatoren ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Röhren im Vergleich zu den  $\text{TiO}_2$ -MCM-41 Kern-Schale-Fasern). Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche wurde ein deutlich höherer

Umsatz der MCM-41 Materialien im Vergleich zum unporösen  $\text{SiO}_2$  erwartet. Ein Haupteinflussfaktor auf den photokatalytischen Abbau ist die Adsorption von MB auf der Katalysatoroberfläche über die Wechselwirkung mit den dortigen Hydroxylgruppen [328]. Daraus ergeben sich die Unterschiede der verschiedenen MCM-41 Strukturen, die einen direkten Zusammenhang zwischen der Porengröße und dem zeitlichen Umsatz erkennen lassen. Die dünnwandigen Röhren weisen den geringsten Porendurchmesser von 2,6 nm in Verbindung mit dem geringsten Umsatz auf, während bei den Kern-Schale-Fasern (Porendurchmesser 3,5 nm) zusätzliche  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel leicht zugänglich im makroporösen Kern zu finden sind. Ein ähnlicher Effekt konnte beim Vergleich von  $\text{ZnO}$ -MCM-41 und SBA-15 gezeigt werden [329]. Die deutlich kleineren MCM-41 Poren von 2,9 nm bewirkten eine deutliche Reduktion der Porendiffusion des Farbstoffs, welcher einen molekularen Durchmesser von 0,94 nm aufweist [330], im Vergleich zum großporigen SBA-15 mit einem Porendurchmesser von 6 nm. Die Erzeugung des mesoporösen MCM-41 Systems innerhalb der  $\text{SiO}_2$  Röhren scheint demnach für den Abbau nicht vorteilhaft ist. Ähnliches gilt für den Einsatz der Kohlenstoffröhren als Substrat. Während die unmodifizierten Siliziumdioxidröhren im Dunkeln nur eine geringe Adsorption zeigen, lässt sich für den modifizierten Kohlenstoff ein deutliches Adsorptionsverhalten beobachten. Zudem zeigt der Kohlenstoff nur selbst eine geringe katalytische Wirkung. Durch die hohe Porosität des Kohlenstoffs kann zwar viel MB adsorbiert, aber in der Folge nicht abgebaut werden, da sich das Titandioxid nur auf der Röhrenoberfläche befindet und der Kohlenstoff selber nicht photoaktiv ist.

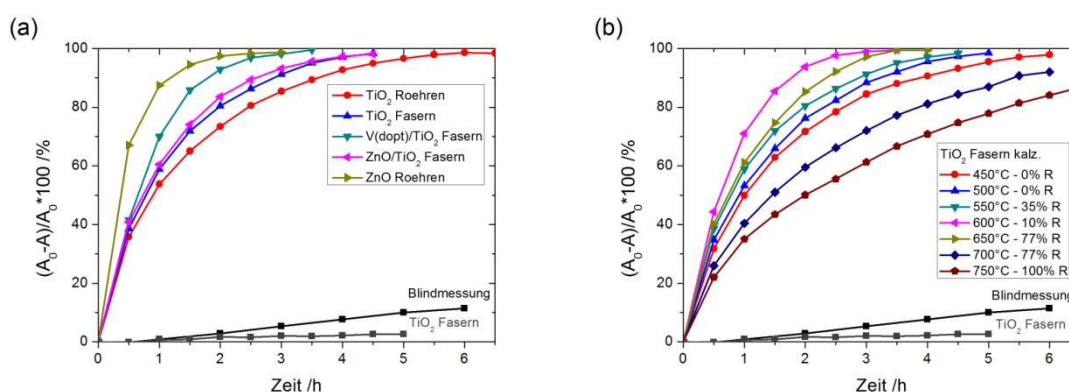
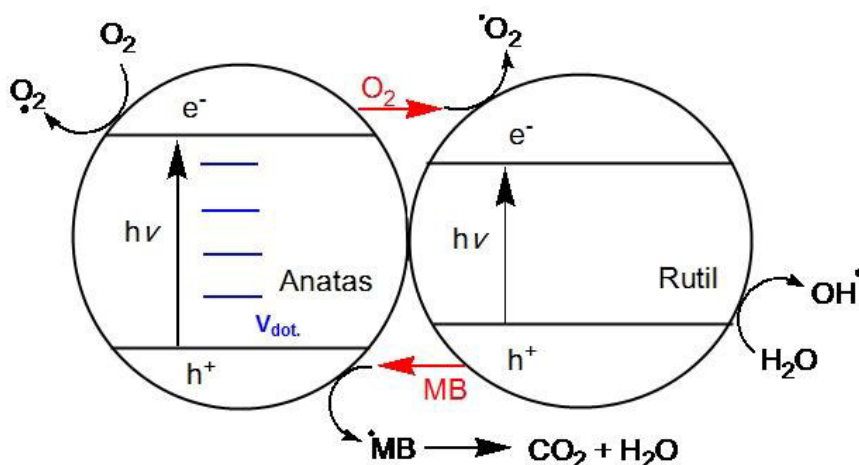


Abb. 102: Darstellung des prozentualen Abbaus von Methylenblau in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedener Katalysatoren: a)  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  Röhren bzw. -fasern und b)  $\text{TiO}_2$  Fasern kalziniert bei verschiedenen Temperaturen unter Angabe des Rutilanteils. (Als Referenz sind der Blindabbau unter Lichteinstrahlung ohne Katalysator in schwarz und die Farbstoffadsorption auf dem Katalysator im Dunkeln in grau dargestellt. Die Verknüpfung der einzelnen Messpunkte dient ausschließlich der deutlicheren Darstellung.)

Alternativ zu röhren- oder faserförmigen Trägermaterialien, auf die Nanopartikel aufgebracht wurden, lassen sich auch Röhren bzw. Fasern aus den entsprechenden Oxiden einsetzen (Abb. 102a). Dies verbessert die Abtrennbarkeit der photoaktiven Halbleiter vom flüssigen Reaktionsmedium deutlich [150]. Dabei zeigt der Vergleich der Titandioxidröhren mit den -fasern, dass der Umsatz, wenn auch in geringen Maße, durch den makroporösen Kern ähnlich wie bei den MCM-41 Materialien gesteigert werden konnte. Einen zusätzlichen positiven Einfluss hat die isomorphe Substitution mit Vanadium (Verhältnis Ti:V 100:1). In diesem Fall tritt eine Rotverschiebung der Absorptionskante und eine zusätzliche Absorption im Bereich von 450 bis 700 nm auf (siehe Kap. 4.3.1), wodurch ein größerer Wellenlängenbereich des eingestrahlten Lichtes für den Schadstoffabbau genutzt werden kann. Dies kann auf die Elektronenakzeptoreigenschaften des Dotanten zurückgeführt werden, wodurch zusätzliche sich Energieniveaus zwischen Leitungs- und Valenzband des  $\text{TiO}_2$  ausbilden (Schema 25). Dadurch wird zum einen die Bandlücke verkleinert und zum anderen die Rekombination der Elektron-Loch-Paare  $e^-/h^+$  verzögert [129][331][332].



Schema 25: Der mögliche Reaktionsmechanismus für die gesteigerte photokatalytische Aktivität von mischphasigen  $\text{TiO}_2$  (nach [333]). In blau sind zusätzlich entstehende Energieniveaus zwischen dem Valenz- und Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  durch die Dotierung mit Vanadium dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit die Effizienz der porösen Titandioxidfasern zu steigern (Abb. 102b), liegt in der Verwendung einer Mischphase aus Anatase und Rutil in faserförmiger Morphologie (siehe Kap. 4.3.2). Durch den auftretenden Synergieeffekt sind die Mischphasen zumeist bessere Photokatalysatoren [240]-[242]. Auch in diesem Fall entstehen durch die Rutilmodifikation zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke des Anatase (Schema 25) [243][244][333]. Dabei zeigt sich ein Zusammenhang des zeitlichen Umsatzes vor allem von der Kalzinierungstemperatur. Mit Erhöhung der Kalzinierungstemperatur steigt die Geschwindigkeit des MB-Abbaus bis sie bei dem Material, kalziniert bei  $600^\circ\text{C}$ , ihr Maximum erreicht. In diesem Fall liegen 90% des Titandioxides in Form von Anatase und weitere 10%



---

als Rutil vor. Dieses Phasenverhältnis wird in der Literatur häufig als optimal für den photokatalytischen Abbau von Methylenblau mittels UV-Licht beschrieben [334]. Auffällig ist, dass die Fasern kalziniert bei 500°C und 550°C nahezu dieselbe Abbaurate aufweisen, obgleich sie ein unterschiedliches Anatas/Rutil-Verhältnis haben. Obwohl der Rutilanteil der bei 650°C und 700°C gesinterten Proben identisch ist, sinkt der zeitliche Umsatz deutlich mit Erhöhung der Temperatur. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte derzeit noch nicht gefunden werden.

Die ZnO Röhren mit ihrer Struktur aus Nanoschichten stellen das effektivste Katalysatormaterial für den photokatalytischen Abbau von MB dar (Abb. 102a), das im Rahmen dieser Arbeit getestet wurde. Vergleiche mit kompakten ZnO Katalysatoren zeigten, dass die strukturierten Materialien eine deutlich höhere photokatalytische Aktivität aufweisen [335][336]. Dies ist einerseits auf die hohe spezifische Oberfläche bzw. Porosität zurückzuführen. Zum anderen kann das Innere der Röhrenstruktur als Mikroreaktor aufgefasst werden, bei dem die hohe Porosität der Röhrenwände eine effektive Diffusion und Adsorption der Farbstoffmoleküle ermöglicht [336][337]. Desweiteren kann UV-Licht durch die raue Oberflächenstruktur mehrfach auf der Oberfläche reflektiert und somit eine bessere Ausnutzung des eingestrahnten Lichts erreicht werden. Diese Effekte werden deutlich reduziert, wenn TiO<sub>2</sub> Fasern als Trägermaterial mit den ZnO Nanopartikeln beschichtet werden (Kap. 4.4.3). Nach der Oberflächenmodifikation wurde im Vergleich zu den TiO<sub>2</sub> Fasern keine verbesserte katalytische Aktivität erreicht. Im Vergleich zu den ZnO Röhren konnte sogar eine deutliche Reduktion beobachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Porosität und die Dotierung der TiO<sub>2</sub> Katalysatoren maßgeblich für den Farbstoffabbau sind. Optimal sind Fasern mit Makroporen entlang der Längsachse und eine Vanadiumdotierung von Ti/V von 100:1 bzw. ein Rutilgehalt von 10%.

## 7.2 Katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonooxid durch strukturierte Katalysatormaterialien

Um Aussagen über die katalytische Aktivität bezüglich der Totaloxidation von Kohlenstoffmonooxid zu  $\text{CO}_2$  treffen zu können, wurden die verschiedenen strukturierten Katalysatormaterialien auf oxidischer und kohlenstoffhaltiger Basis stufenweise auf  $500^\circ\text{C}$  (Ausnahme: Materialien auf Kohlenstoffbasis) aufgeheizt und die Bandenfläche der Hauptbande bei  $2360\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{CO}_2$  bzw. der Doppelbanden bei  $2178\text{ cm}^{-1}$  für CO nach dem Einstellen des Gleichgewichts ermittelt. Unabhängig vom Katalysator konnte für das Edukt keine Veränderung der Bandenfläche festgestellt werden.

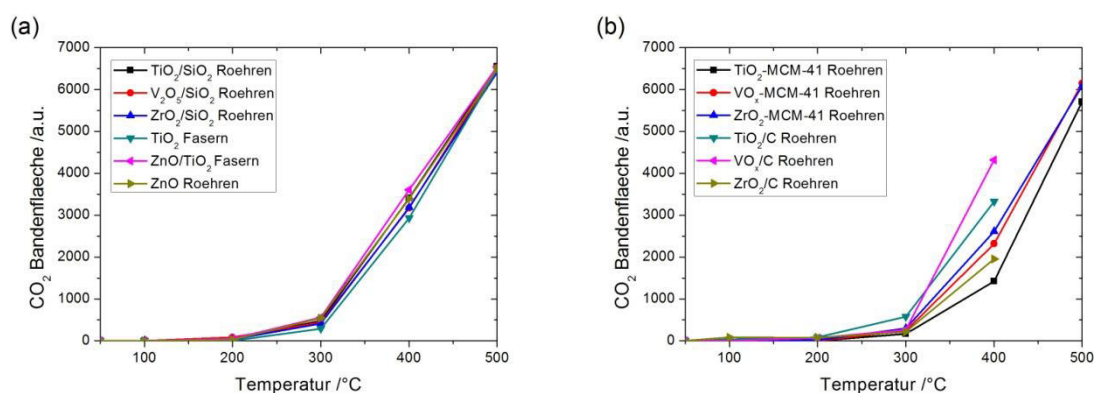


Abb. 103: Größe der  $\text{CO}_2$ -Bandenfläche in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bestimmt mittels IR-Spektroskopie. (Die lineare Verknüpfung der einzelnen Messpunkte dient allein der deutlicheren Darstellung.)

Als Katalysatoren wurden zwei Gruppen von Materialien ausgewählt: die nahezu unporösen  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  Röhren bzw.  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ -Materialien (Abb. 103a) im Vergleich zu den Kohlenstoff bzw. MCM-41 basierten Systemen (Abb. 103b) mit hohen spezifischen BET-Oberflächen mit aufgetragenen Metalloxiden. Es zeigt sich, dass die katalytische Aktivität der  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  Röhren und der wenig porösen Metalloxydfasern bzw. -röhren nur geringe Unterschiede aufweist. Für die auf Kohlenstoff basierenden Katalysatoren lässt sich die Bildung von  $\text{CO}_2$  ab einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  beobachten, für die ZnO und unporösen  $\text{SiO}_2$  Systeme ab  $200^\circ\text{C}$  und für die mesoporösen MCM-41 Materialien bzw. die makroporösen  $\text{TiO}_2$  Fasern erst ab  $300^\circ\text{C}$ . Der weitere Temperaturanstieg ist bei allen Materialien mit einer deutlichen  $\text{CO}_2$  Bildung verbunden.

Ein Vergleich der  $\text{TiO}_2$  haltigen Katalysatoren zeigt, dass der Beginn der katalytische Bildung von  $\text{CO}_2$  bei Temperaturen von 100 bis  $300^\circ\text{C}$  stattfindet und sich durch diese keine Verbesserung im Vergleich zu den bereits bekannten Materialien erzielen lässt [180]. Allerdings zeigt sich auch, dass das Maß der katalytischen Aktivität nicht von der Porosität bzw. von der spezifischen Oberfläche des Materials abhängt. Zwar sind die  $\text{TiO}_2/\text{C}$  Röhren



bereits bei 100°C katalytisch aktiv, aber die ebenfalls hoch porösen TiO<sub>2</sub>-MCM-41 Röhren erst ab 300°C.

Bei den porösen TiO<sub>2</sub> Fasern kann die katalytische Aktivität durch das Aufbringen von ZnO Nanoschichten auf der Oberfläche gesteigert werden. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen, dass durch die Wahl geeigneter Kompositzusammensetzungen der katalytische Umsatz im Vergleich zu Katalysatoren bestehend aus nur einem Oxid erhöht und die Reaktionstemperatur gesenkt werden kann [166][338]. Grund dafür sind Synergieeffekte zwischen den Komponenten. Eine generelle Aussage über den Effekt der verschiedenen Metalloxidmodifizierungen auf den Trägermaterialien kann aber derzeit noch nicht getroffen werden. Allerdings zeigen die vanadium- und zirkoniumhaltigen Materialien stets eine vergleichbare Aktivität. Die höchste Aktivität bei 100°C konnte für die ZrO<sub>2</sub>/C-Röhren beobachtet werden. Dies deckt sich mit den Werten für andere poröse Zirkoniumoxide [339]. Im Vergleich zeigt sich, dass das Vanadiumäquivalent die höchste Aktivität bei 400°C aufweist.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Unterschiede in der katalytischen Aktivität der untersuchten Materialien vergleichsweise gering sind. Dennoch konnte bei einigen Materialien eine gesteigerte Aktivität festgestellt werden, die als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen können. Dies betrifft insbesondere die Materialien auf Kohlenstoffbasis und die ZnO Materialien, die bei verschiedenen Temperaturen die höchste katalytische Aktivität zeigen.

### 7.3 Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien

Um die in Kap. 5.4 hergestellten und modifizierten Kohlenstoffröhren und –fasern auf ihre Tauglichkeit als Anodenmaterial in einer Lithium-Ionen-Batterie mit Flüssigelektrolyten testen zu können, mussten diese zunächst in Kontakt mit dem Edelstahlstromableiter gebracht werden. Da es sich bei den Röhren und Fasern um selbsttragende Strukturen handelt und diese erhalten bleiben sollten, musste auf einen Binder verzichtet werden. Daher wurden die Kohlenstoffröhren mit Hilfe eines mit Silberpartikeln versetzten Epoxidklebers auf ein Aluminiumgitter geklebt. Die mikroskopische Kontrolle zeigt (Abb. 104a,b), dass dabei die 1D Struktur erhalten bleibt. Die so erhaltenen Elektroden wurde in eine Halbzelle eingesetzt und für die elektrochemische Charakterisierung im GPLC-Modus des Potentiostaten gegen eine Lithiumkathode zyklisiert (Abb. 105a).

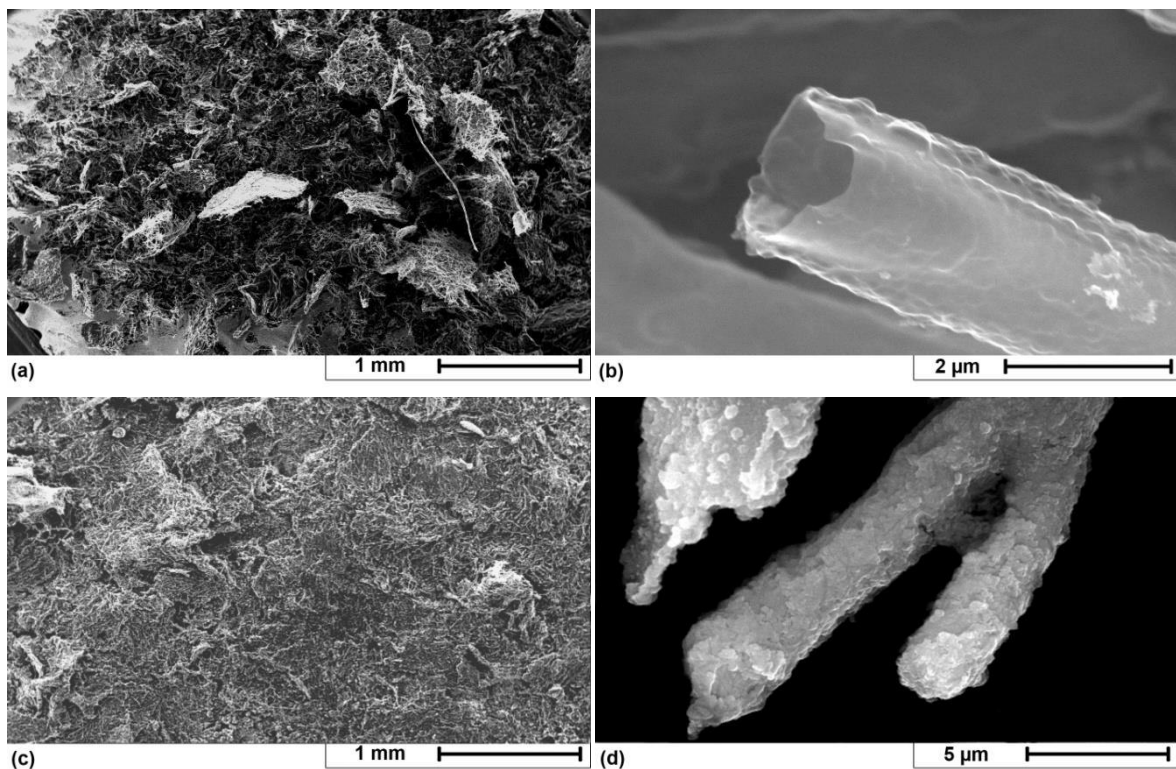


Abb. 104: SEM-Aufnahmen der fixierten Kohlenstoffröhren auf dem Kupferträger a,b) vor und c,d) nach der Zyklisierung als Elektrode innerhalb einer Halbzelle.

Nach einem vergleichsweise geringen Abfall der Entladekapazität nach dem ersten Zyklus von  $144 \text{ mAhg}^{-1}$  auf  $94 \text{ mAhg}^{-1}$  kommt es in den folgenden Zyklen zu einem stetigen Anstieg der Ladedauer von 4 auf 64 Stunden und der Kapazität bis auf  $750 \text{ mAhg}^{-1}$  (Abb. 105b). Die maximal erreichbare Kapazität liegt damit deutlich über dem Wert von  $372 \text{ mAhg}^{-1}$  für Graphit und im Rahmen für nicht graphitische Kohlenstoffe, die bei  $1300^\circ\text{C}$  karbonisiert wurden [189].

Die Ursache für das ungewöhnliche Zyklierungsverhalten ist in der Aus- bzw. Umbildung des aktiven Materials zu suchen. Im ersten Zyklus bildet sich auf der inneren und äußeren Oberfläche eine SEI-Schicht aus. Es ist vorstellbar, dass durch diese die im Material vorhandenen Poren verstopft werden und so die Interkalation in das Innere der Röhrenwand verhindert wird. Zudem sind die Wände der Kohlenstoffröhren schichtförmig bzw. kammerartig aufgebaut (siehe Kap. 5.1.2, Abb. 56). Diese müssen für die Lithierung zunächst aufgeweitet werden. In den folgenden Zyklen muss die entstandene SEI-Schicht immer wieder durchdrungen werden und weiteres Kohlenstoffmaterial wird für die Interkalation zugänglich, was zu einer Erhöhung der Kapazität führt. Dieser Prozess erfährt eine starke Diffusionshemmung durch die SEI-Schicht und die fortschreitende Umbildung des Materials. Zudem könnten sich Lithiumdendriten gebildet haben, welche eine dauerhafte Reduktion der Kapazität zur Folge hätten. Dieser Vorgang ist auch nach dem Abschluss des Experimentes noch nicht abgeschlossen. Aber die Verringerung der Kapazität im letzten Zyklus lässt vermuten, dass sich die Zelle in folgenden Zyklen weiter stabilisieren könnte.

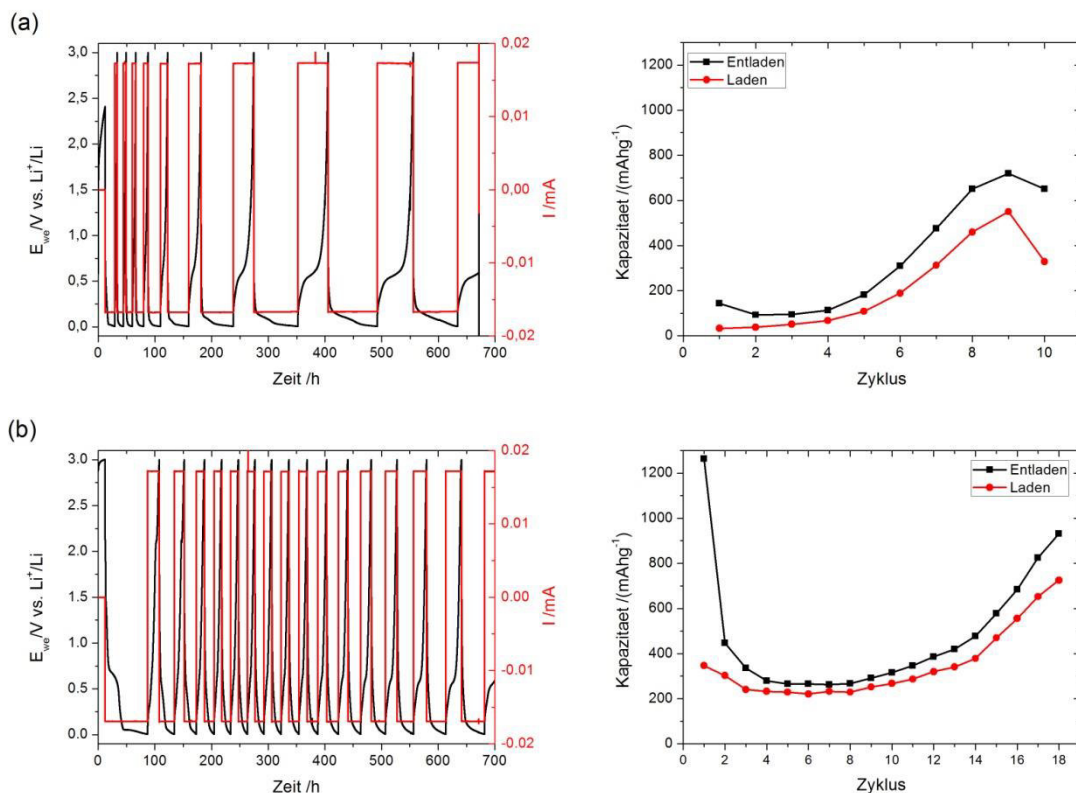


Abb. 105: GPLC-Messung (Zellspannung  $E_{we}$  schwarz, Stromfluss rot) und der Kapazitätsentwicklung a) der Kohlenstoffröhren und b) -fasern.

Die SEM-Analyse nach Abschluss der Zyklierung zeigt deutlich die morphologische Veränderung des Materials (Abb. 104). Die Röhrengestalt ist einer partikulären Faserstruktur gewichen und bestätigt damit die vorab getroffene Annahme, dass das Kohlenstoffmaterial



während der Zyklisierung einem Strukturwandel unterliegt. Dies unterstützt die bereits getroffene Annahme, dass sich eine deutliche SEI-Schicht im Laufe der Zyklisierung bildet.

Zum Vergleich wurden auch die Kohlenstofffasern auf ihr Zyklisierungsverhalten untersucht. Trotz identischer Präparation geht die Faserstruktur nach dem Aufbringen auf das Aluminiumgitter fast vollständig verloren (Abb. 106a,b). Die Zwischenräume zwischen den einzelnen Fasern sind mit dem Silberkleber gefüllt.

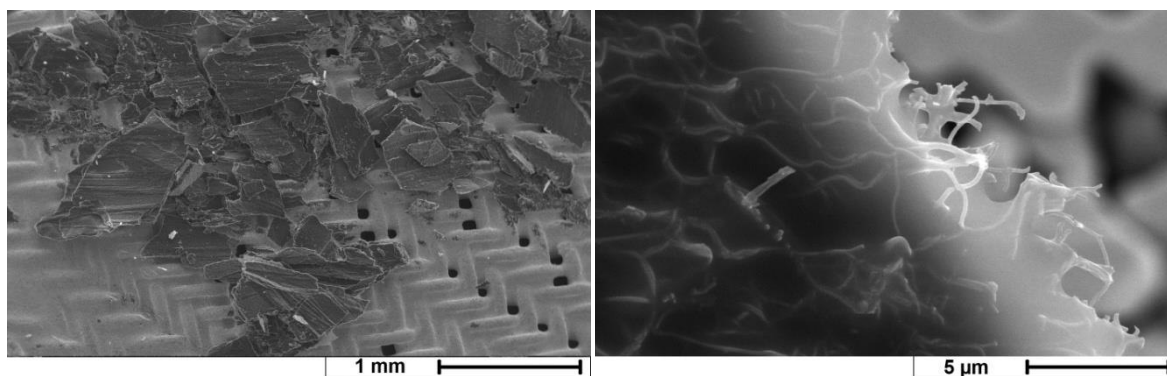


Abb. 106: SEM-Aufnahmen der Kohlenstofffasern vor der Zyklisierung als Elektrode innerhalb einer Halbzelle.

Die GPLC-Charakteristik zeigt, dass im Fall des faserförmigen Anodenmaterials in der gleichen Zeit deutlich mehr Lade- und Entladezyklen durchlaufen werden. Für das erstmalige Laden werden 20 Stunden benötigt, für das letzte sind es lediglich 6 Stunden mehr. Damit nimmt auch bei den Fasern die Zyklendauer stetig zu, allerdings in geringerem Maße als wie es bei den Röhren der Fall ist. Die Ursache kann in der unterschiedlichen Struktur der beiden Kohlenstoffmaterialien gesucht werden. Bei den Fasern kann sich nur auf der äußeren Oberfläche eine SEI-Schicht ausbilden, während bei den Röhren noch die innere Röhrenoberfläche für die Diffusion zur Verfügung steht. Die Kapazität zeigt ein vergleichbares Verhalten. In den ersten vier Zyklen findet eine deutliche Reduktion von  $1264 \text{ mAhg}^{-1}$  auf etwa  $270 \text{ mAhg}^{-1}$  statt. Ab dem achten Zyklus kommt es wiederum zu einem Anstieg bis auf  $931 \text{ mAhg}^{-1}$ . In diesem Fall wird kein Maximalwert erreicht und es kann somit nicht auf eine Stabilisierung der Zelle geschlossen werden. Allerdings liegen die gemessenen Kapazitäten über denen der Kohlenstoffröhren. Die Ursache für das abweichende Verhalten kann in der Fasernstruktur bzw. in der Einbettung in den Kleber begründet liegen. Damit ist das Kohlenstoffmaterial kompakt und weniger porös. Zudem bedingt der geringe Faserdurchmesser eine geringere Schichtdicke und somit eine schnellere Diffusion.

Nach der Zyklisierung ist keine Veränderung der Struktur erkennbar. Das Material wird demnach weniger stark umgebildet, als dies bei den Kohlenstoffröhren der Fall ist.



Möglicherweise ist auch die Größe der ausgebildeten SEI-Schicht geringer. Dies würde eine geringere Diffusionslimitierung bewirken. In Folge findet eine schnellere Diffusion des Lithiums statt und eine höhere Kapazität bzw. Zyklenzahl pro Zeiteinheit wird erzielt.

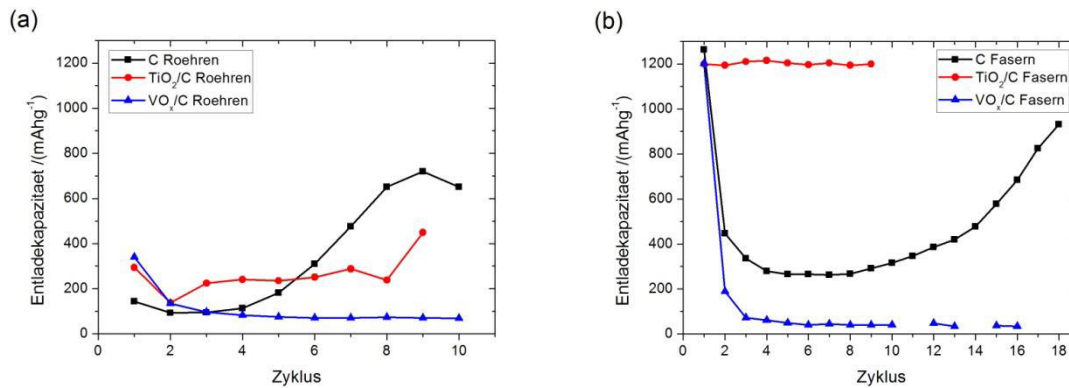


Abb. 107: Entwicklung der Entladekapazität der mit Metalloxidnanopartikeln besprühten a) Kohlenstoffröhren und b)- fasern in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.

Eine Alternative zu einer strukturierten Anode aus reinem Kohlenstoff stellen Metalloxid/Kohlenstoff-Komposite dar. Bei diesen wird das Lithium in das Oxid eingelagert. Der im Kern befindliche Kohlenstoff dient der besseren Leitfähigkeit. Getestet wurden die röhren- und faserförmigen TiO<sub>2</sub>- bzw. VO<sub>x</sub>/Kohlenstoffkomposite, erzeugt durch die Sprühkondensation (Kap. 5.4.2). Die aufgesprühten Metalloxide nehmen in Abhängigkeit vom Trägermaterial unterschiedlich Einfluss auf die Kapazität (Abb. 107). Bei den Kohlenstoffröhren senken sie die Entladekapazität auf etwa 250 mAhg<sup>-1</sup> für TiO<sub>2</sub> bzw. 70 mAhg<sup>-1</sup> für VO<sub>x</sub>. Die Titandioxidzelle bewegt sich damit in den für dieses Metalloxid gängigen Bereichen mit 100 bis 300 mAhg<sup>-1</sup>, während die Vanadiumelektrode hinter den Erwartungen von 100 bis 250 deutlich zurückbleibt [340]-[343]. Im Gegensatz dazu erhöht das Aufbringen der TiO<sub>2</sub> Nanopartikel auf die Kohlenstofffasern die Kapazität der Zelle deutlich. Ein zu erwartender Kapazitätsverlust zu Beginn der Zyklisierung lässt sich nicht beobachten. Über die neun gemessenen Zyklen wird ein stabiler Wert von 1200 mAhg<sup>-1</sup> erreicht. Es ist bekannt, dass TiO<sub>2</sub>/C-Kompositmaterialien ohne Kapazitätsverlust bis zu mehrere 1000 Zyklen durchlaufen können [344]-[346]. Der Wert von 1200 mAhg<sup>-1</sup> liegt aber deutlich über den gängigen Werten für Titandioxid-Systeme und wird in der Literatur nur mit wenigen Materialien erzielt [347][348]. Allerdings ist eine deutliche Verlangsamung der Zyklisierung zu beobachten. Während bei den reinen Kohlenstofffasern nach 350 h 10 Zyklen durchlaufen waren, wurden für das Kompositmaterial mit TiO<sub>2</sub> 1500 h benötigt. Die aufgebrachten VO<sub>x</sub>-Nanopartikel wirken sich im Vergleich dazu negativ auf die Kapazität der Halbzelle aus. Bereits nach drei Zyklen ist der Wert von 1200 auf etwa 40 mAhg<sup>-1</sup> gefallen. Es lässt sich in diesem Fall nur ein geringer Unterschied zu dem auf Kohlenstoffröhren

basierenden System beobachten. Der Hauptunterschied zwischen den Röhren- und Faserkompositen liegt in der Morphologie des Materials. In Kap. 5.4.2 konnte u. a. anhand der spez. BET-Oberfläche und elektronenmikroskopischen Analysen gezeigt werden, dass Fasern und Röhren eine dichte, oberflächliche Belegung durch nanopartikuläre Metalloxide erfahren. Bei den faserförmigen Kompositen wurde die spezifische Oberfläche reduziert, während sie für die Röhrenkomposite eine Steigerung erfuhr. Eine Ursache dafür ist, dass bei letzteren die innere Kohlenstoffoberfläche auch nach der Modifikation zugänglich bleibt. Infolge gibt es bei Röhren- und Faserkompositen Unterschiede in den Grenzflächen zum Elektrolyt. Bei den Fasern wird nur die Metalloxidoberfläche benetzt. Im Gegensatz dazu steht bei den Röhren auch die innere Röhrenoberfläche aus Kohlenstoff für die Einlagerung zur Verfügung. Die Kohlenstofffasern fungieren in der Kompositanode lediglich noch als Leiter und sind nicht mehr direkt zugänglich.

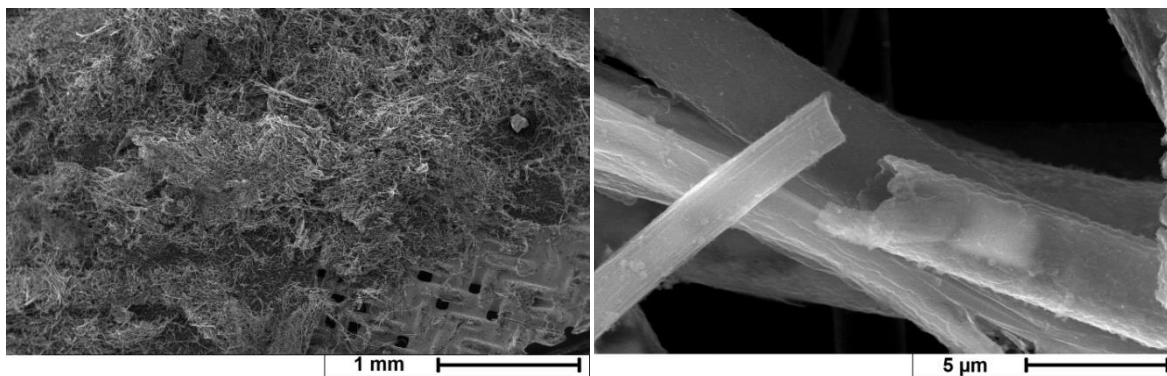


Abb. 108 SEM-Aufnahmen der  $\text{TiO}_2$ /Kohlenstofffasern nach der Zyklisierung als Elektrode innerhalb einer Halbzelle.

Die SEM-Analyse der röhrenförmigen Komposite nach der Zyklisierung zeigt, dass im Gegensatz zu den reinen Kohlenstoffröhren die Hohlstruktur erhalten bleibt (Abb. 106). Allerdings ist die Wandstärke erhöht und die Oberfläche ist mit Partikeln belegt. Es ist davon auszugehen, dass auch die Materialien eine Umbildung erfahren, bei der beispielsweise eine SEI-Schicht an der Grenzfläche zum Elektrolyt ausgebildet wird.

Es konnte gezeigt werden, dass die Kohlenstoffröhren und deren Metallkomposite als Anode in einer Halbzelle zyklisiert werden können, ohne dass für den Aufbau der Elektrode ein Binder notwendig ist. Dadurch konnte die spezifische Morphologie erhalten werden. Dies war für die Kohlenstofffasern und deren Komposite nicht möglich. Deren Struktur ging durch das Aufbringen auf den Stromsammeler verloren. Allerdings konnten mit den Kohlenstofffasern und den  $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Fasern höhere Kapazitäten erreicht werden. Mit letztgenannten war eine Kapazität von  $1200 \text{ mAhg}^{-1}$  über mehrere Zyklen ohne Verluste möglich.



---

## 8 Zusammenfassung

---

Mit Hilfe der Technik des Elektrospinnens konnten vielfältige strukturierte Materialien sowohl in oxidischer wie auch in kohlenstoffbasierter Zusammensetzung erzeugt und in verschiedenen Anwendungen untersucht werden. Grundlage bildeten dabei die Polymere Polystyrol und Polyacrylnitril. Diese wurden zuerst zu gleichförmigen Fasern elektroversponnen und weiterführend auf zwei verschiedenen Wegen zum Erhalt von Funktions- und Kompositmaterialien genutzt.

Polystyrolfasern wurden ausschließlich für Templatsynthesen eingesetzt und sollten als Grundlage für oxidische Röhren dienen. Dafür wurde es mit Hilfe von Kondensationsprozessen mit Zinkoxid, Titandioxid und Siliziumoxid beschichtet. Nach der Entfernung des Polymers durch Kalzinierung zeigte sich, dass nicht nur die gewünschte Röhrenstruktur erhalten werden konnte. Da das Faserinnere des Polystyrols nicht kompakt ist, sondern von fibrillenartigen Makroporen durchzogen, konnten neben den Röhren auch Siliziumdioxid- und Titandioxidfasern erzeugt werden, die diese besondere Struktur aufweisen. Diese Morphologie erwies sich als stabil gegenüber thermischen Einflüssen, so dass zusätzlich die Phasenzusammensetzung des  $\text{TiO}_2$  durch Wahl verschiedener Kalzinierungstemperaturen eingestellt werden konnte. Für die Synthese von Zinkoxid Röhren war der Einsatz eines Sol-Gel-Verfahren vergleichbar zu den anderen Oxiden nicht möglich. Daher wurde eine geeignete Hydrothermalsynthese verwendet, wodurch  $\text{ZnO}$  Röhren mit einer Mikrostrukturierung erhalten wurden. In diesem Fall bestehen die Röhrenwände aus nanoporösen Schichten, die eine vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche aufweisen.

Insbesondere das Aufbringen von  $\text{SiO}_2$  Sphären auf die Oberfläche der Polystyrolfasern durch den Stöberprozess erwies sich als Zugang zu einer Vielzahl von Materialien. Die zunächst unporösen  $\text{SiO}_2$  Röhren konnten mit Hilfe der pseudomorphen Transformation in MCM-41 Röhren mit einer hohen spezifischen Oberfläche und einem hexagonalen Porensystem umgewandelt werden. Im Folgenden wurde versucht die Eigenschaften von diesen porösen  $\text{SiO}_2$  Röhren zu beeinflussen, um zu bestimmen in welchen Maße sie sich an verschiedene Anforderungen im Zusammenhang mit möglichen Anwendungen anpassen lassen. Es zeigte sich, dass durch die Variation der Reaktionsbedingungen bzw. Zugabe von verschiedenen Additiven sich die Wandstärke sowie der Porendurchmesser erhöhen lassen und die Oberfläche mit organischen Gruppen funktionalisiert werden kann. Es wurde aber auch festgestellt, dass die Zahl der organischen Gruppen auf der Röhrenoberfläche begrenzt ist und sich nicht jede funktionelle Gruppe aufbringen lässt. Die für die Funktionalisierung verwendeten Silane stören die pseudomorphe Transformation des  $\text{SiO}_2$  Netzwerks und können daher eine Zerstörung der Röhrenmorphologie bewirken. Eine nachträgliche

---

Funktionalisierung mit verschiedenen oxidischen Nanopartikeln ohne Zerstörung der speziellen Morphologien und des Mesoporensystems ist hingegen durch das Einbringen von Metallocendichloriden möglich. Wird zudem das Polymer-Siliziumdioxid-Komposit als Transformationsprodukt verwendet, können Kern-Schale-Fasern mit einem bimodalen Porensystem erzeugt werden, bei dem das Innere von Makroporen und die Wand von Mesoporen durchzogen ist.

Eine Alternative zur Kalzinierung des Polystyrol-Siliziumdioxid-Komposites stellt die zweistufige Karbonisierung des enthaltenen Polymers dar. In diesem Fall fungiert die Schicht aus Siliziumdioxidkugeln als Templat für den sich bildenden Kohlenstoff. Da sich Polystyrol und seine Umsatzprodukte während des Prozesses verflüssigen, bleiben nach dem Entfernen des Templates keine mesokopischen Fasern zurück, wie zunächst erwartet wurde, sondern es werden Röhren mit partieller Sphärenstruktur erhalten. Die entstandenen Kohlenstoffröhren zeichnen sich durch eine glaskohlenstoffartige Nanostruktur, eine hohe spezifische Oberfläche und eine Mikro- bzw. Mesoporencharakteristik aus. Um Oxid/Kohlenstoff-Kompositfasern zu erzeugen wurden verschiedene Techniken zum Aufbringen von Nanopartikeln getestet. Dabei wurde deutlich, dass sich die äußere Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien durch eine einfache Sprühkondensation vollständig mit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{VO}_x$  Nanopartikeln bedecken lässt. Zudem ist es möglich, dass erhaltene Kohlenstoff-Siliziumdioxid-Komposit bei Temperaturen von  $1600^\circ\text{C}$  erneut zur Reaktion zu bringen und so Siliciumcarbidröhren mit einer ähnlichen Struktur zu generieren.

Für die Synthese von delafossitartigen  $\text{CuFeO}_2$  Mischoxidfasern ausgehend von molekularen Vorläuferverbindungen wurde Polyacrylnitril als strukturgebendes Templat verwendet. Im Gegensatz zum Polystyrol können in diesen Vorläuferverbindungen gelöst und zu eindimensionalen Fasern versponnen werden. Als Vorläufer wurden Komplexe der 2-(Methoxyimino)propionsäure gewählt, da sich diese bei niedrigen Temperaturen definiert in die entsprechenden Oxide zersetzen. Dabei war zunächst nur die Struktur des Kupferkomplexes gesichert. Durch verschiedene Syntheserouten konnten verschiedene Eisenoximatkomplexe mit drei unterschiedlichen Grundkörpern isoliert werden. Der mononukleare und die verschiedenen trinuklearen Adukte konnten vollständig charakterisiert werden, wobei ersterer aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft zum Kupferkomplex für die weitere Synthese zum Cu/Fe-Mischoxid gewählt wurde. Diese Komplexe konnten erfolgreich zusammen mit dem Polymer zu homogenen, dünnen Fasern versponnen und durch Wahl geeigneter Kalzinierungsparameter unter Strukturertat zu den delafossitartigen Fasern der Zusammensetzung  $\text{CuFeO}_2$  prozessiert werden. Die Synthese war im

---

Unterschied zu den üblicherweise verwendeten der Reaktionsbedingungen einer Festkörperreaktion bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 750°C möglich.

Abschließend wurden die Produkte der Templatsynthesen im Hinblick auf ihren Einsatz für verschiedene Anwendungen untersucht. In einem eigens für diesen Zweck hergestellten Photoreaktor wurde der Schadstoffabbau im wässrigen Medium unter Einstrahlung von Sonnenlicht simuliert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die mikrostrukturierten Zinkoxidröhren und makroporösen Titandioxidfasern für diesen Zweck besonders gut geeignet sind. Desweiteren wurde die katalytische Oxidationsfähigkeit anhand des gasförmigen Umweltgiftes Kohlenstoffmonooxid getestet. Dabei zeigten sich die mit Metalloxidnanopartikel modifizierten Kohlenstoffröhren als vielversprechende Materialien für weiterführende Untersuchungen. Als besonders gutes Anodenmaterial für Li-Ionen Batterien zeigten sich bei der Zyklisierung gegen eine Lithiumelektrode ein Komposit aus  $\text{TiO}_2$  und Kohlenstofffasern, die wie die anderen Testelektroden binderfrei auf ein Aluminiumnetz aufgebracht wurden. Es zeichnete sich durch eine hohe Kapazität von  $1200 \text{ mAhg}^{-1}$  aus, die verlustfrei über die gesamte Zyklisierung gehalten werden konnte.

Die Ergebnisse der Arbeit im Überblick zeigen, dass sich verschiedenste faser- und röhrenförmige Materialkomposite aus Metalloxiden und Kohlenstoff auf der Basis elektrogesponnener Polymere synthetisieren lassen. Besonders vielversprechend waren die ZnO Röhren bestehend aus Nanoblättchen im Bereich der Photokatalyse und die  $\text{TiO}_2$ /Kohlenstofffasern als Anode für Lithium-Ionen-Batterien. Insbesondere letztere bedürfen weiterer Untersuchungen im Hinblick darauf, ob die hohe Kapazität auch bei schneller Zyklisierung erreicht und über einen langen Zeitraum stabilisiert werden kann. Auch die Kohlenstoffröhren mit glaskohlenstoffartigen Eigenschaften lassen aufgrund ihrer besonderen kammerartigen Struktur weiteres Potential erkennen. Weitere Untersuchen insbesondere über das Vermögen  $\text{CO}_2$  bei höheren Drücken in den Mesoporen zu speichern könnten sich anschließen.





---

## 9 Experimentelle Bedingungen

### 9.1 Verwendete Chemikalien und analytische Geräte

#### 9.1.1 Eingesetzte Chemikalien

---

Aceton	$C_3H_6O$	(VWR)
Ammoniak	$NH_3$	(Grüssing)
Ammoniumvanadat	$(NH_4)VO_3$	(Roth)
Amperssep 900 OH		(Fluka)
3-Aminopropyltrimethoxysilan 98% (APMS)	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	(ABCR)
Bis(trifluoromethan)sulfonimid (TIFSI)	$C_2HF_6NO_4S_2$	(Merck)
Brenztraubensäure	$C_3H_4O_3$	(Merck)
Cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB)	$C_{19}H_{42}BrN$	(Acros)
Deuteriumoxid	$D_2O$	(Alfa)
Dichlormethan	$CH_2Cl_2$	(Merck)
Diethylether	$(C_2H_5)_2O$	(Merck)
Dichlorobis(η5-cyclopentadienyl)titan ( $Cp_2TiCl_2$ )	$C_{10}H_{10}Cl_2Ti$	(Merck)
Dichlorobis(η5-cyclopentadienyl)vanadium ( $Cp_2VCl_2$ )	$C_{10}H_{10}Cl_2V$	(Fluka)
Dichlorobis(η5-cyclopentadienyl)zirconium ( $Cp_2ZrCl_2$ )	$C_{10}H_{10}Cl_2Zr$	(Sigma Aldrich)
Dimethylformamid (DMF)	$C_3H_7NO$	(Merck)
Eisen(II)chlorid	$FeCl_2$	(Riedel de Haën)
Eisennitrat Nonahydrat	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	(Merck)
Ethanol (EtOH)	$C_2H_6O$	(Brenntag)
Fluorwasserstoffsäure	$HF$	(VWR)
Harnstoff (Urea)	$CH_4N_2O$	(Grüssing)
Hexan	$C_6H_{14}$	(Riedel de Haën)
Kupfernitrate Trihydrate	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	(Grünethal)
LiChroprep® Si 60 (5–20 μm)		(Merck)
Lithium	$Li$	(Sigma Aldrich)
3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (MTMS)	$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	(Alfa Aeser)
Methoxylaminhydrochlorid	$CH_3ONH_2 \cdot HCl$	(TCI)
Methylenblau	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$	(Baker Chemicals)
Natriumhydroxid	$NaOH$	(Roth)
Oktan	$C_8H_{18}$	(Sigma-Aldrich)
n-Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	(Janssen Chimica)
Polyacrylnitril (PAN)	$(C_3H_3N)_n$	(Merck)
Polystyrene (PS, pro-plast)	$(C_8H_8)_n$	(BASF)
Poly(ethylenglycol)- <i>block</i> -		(Aldrich)

---

poly(propylenglycol)-*block*-poly(ethylenglycol)

P123

Salzsäure 37%	HCl	(Grüssing)
Tetrabutylorthotitanat (TBOT)	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Ti	(Fluka)
Tetrahydrofuran (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	(Merck)
Tetraethylorthosilicat (TEOS)	SiC <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	(ABCR)
Titan(IV)-chlorid	TiCl <sub>4</sub>	(Sigma-Aldrich)
1,3,5-Trimethylbenzol (TMB, Mesitylen)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	(Merck)
Triethylamin (EtN <sub>3</sub> )	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(Grüssing)
Triocylamin	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> N	(Fluka)
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	(Sigma Aldrich)
Vanadylacetylacetonat (VO(acac) <sub>2</sub> )	VO(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(Fluka)
Vanadylsulfat	VO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(Merck)
Zinknitrat Hexahydrat	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	(Grüssing)
Zirkonium(IV)-oxidchlorid Octahydrat	ZrOCl <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O	(Riedel-de Haën)

---

### 9.1.2 Analytische Untersuchungsmethoden

---

CO<sub>2</sub>-Adsorption: Messung bei 35°C in einer 100% CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit TG 209N1 (Netzsch) nach der Probenaktivierung bei 300°C für 2 h und einer Äquilibrationszeit von 30 Minuten nach Erreichen der Adsorptionstemperatur.

CV: in H<sub>2</sub>O/ 1M KCl mit einer Kalomel- und einer Graphitelektrode, Scanrate 100 mV/s, Amel Mode 552-Potensiostat und 568 programmierbarer Funktionsgenerator in Verbindung mit einem Nicolet 3091 und einem Omnigraphic 2000 Recorder (Houston Instruments).

FTIR: Nicolet 6700 with ATR Smart Performer (Thermo Fisher).

HTEM: G2F20 (Tecnai) am ERC-Jülich. Probenpräparation auf lacy-carbon Kupfergrids (300 mesh).

SEM: Philips XL 30 FEG (20 kV) mit einem EDX (energy dispersive Xray) Detektor. Nicht leitfähige Proben werden vorab mit 6,5 nm Palladium beschichtet unter Nutzung eines Cressington Sputter Coaters.

N<sub>2</sub>-Adsorption/Desorption: Messung bei 77 K mit Nova 3000a (Quanta Chrome) nach der Probenaktivierung bei 100-250°C für 18 h. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche kalkuliert nach der Brunauer-Emmett-Teller-Theorie (BET) erfolgt durch den linearisierten Isothermenbereich zwischen P/P<sub>0</sub> 0,05 und 0,25, die Ermittlung der Porenweitenverteilung nach DFT (density functional theory) für zylindrische Poren für MCM-41 Materialien und Schlitzporen für Kohlenstoffmaterialien.

NMR: Impact 400 und DRX 500, Bruker Daltonics.

---

SAXS: Laboraufbau eines Röntgenstreuungsinstruments bestehend aus einer Röntgenquelle (Pananalytical) mit Nickelfilter, einem Drei-Loch-Kollimator und einem rotierenden Goniometerprobenhalter mit einer Genauigkeit kleiner als 0,01°. Messung mit CuK $\alpha$ -Strahlung mit  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

Strukturanalyse: Vierkreis-Röntgeneinkristalldiffraktometer, STOE, STADI 4 (Diaquabis[2-(methoxyimino)propanoato]eisen(II) **1**, [Fe<sup>III</sup>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>][HCO<sub>3</sub>] **2b**, [Fe<sup>III</sup>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>] **2a**), Zweikreisröntgeneinkristalldiffraktometer IPDS-II mit monochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung (Na<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>O<sub>2</sub>L<sub>10</sub>] **3**), Oxford Diffraction Xcalibur (TM) Einkristallröntgendiffraktometer mit einem Sapphire CCD Detektor (Diaquabis[2-(methoxyimino)propanoato]kupfer(II), [Fe<sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>] **2c**).

TG/MS Messungen: TG 209N1 gekoppelt mit Aelos QMS 403C (beide von Netzsch).

UV/vis: Evolution 600 Spektrometer (Thermo Scientific Instruments) ausgestattet mit einer diffusen Reflexionszelle DRA-EV-600.

XRD: StadiP (Stoe), Debye-Scherrer Geometrie unter Nutzung von Cu-K $\alpha_1$  Strahlung (1.541 Å) für eisenfreie Proben und Mo-Strahlung (0.70930 Å) für eisenhaltige Proben, in Kombination mit einem Ge (111) Monochromator und einem Mythen 1K Detektor (Fa. Dectris).

Zersetzungsanalyse (CHN): VarioEL III CHN analyser.

---

## 9.2 Elektrosponnen der Polymerfasern

---

### 9.2.1 Elektrosponnen und Funktionalisierung von Polystyrolfasern

---

Die Polystyrolfasern wurden aus einer 12 bis 16 wt.% Polystyrol-Lösung-THF-DMF-Lösung versponnen. Die beiden Lösungsmittel wurden dabei im Verhältnis 3:2 eingesetzt. Die Polymerlösung wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen 3 und 16 Stunden gealtert bis sie aus einer Glaskanüle versehen mit einer Edelstahlnadel mit einem Durchmesser von 0,8 oder 0,9 mm versponnen wurde. Die angelegte Spannung variierte von 28 bis 30 kV, während die Entfernung zur Gegenelektrode mit 16 cm ausgehend von der Spitze der Edelstahlnadel konstant gehalten wurde. Die Fasern wurden über Nacht getrocknet und anschließend mit einem Sauerstoffplasma behandelt, um die Oberfläche zu funktionalisieren. Dafür wurden die Fasern in die Kammer des Plasmagenerators von Pico (Diener Electronic) überführt, diese auf einen Druck und 0,3 mbar evakuiert und das Material für 1 bis 15 Minuten bei 20 W mit Sauerstoffplasma behandelt. Für den Einsatz in weiteren Syntheseprozessen wurde eine Behandlungsdauer von 1,5 Minuten gewählt.

---

Für die weiterführenden Synthesen wurden Fasern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 3,4  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Dafür die Polystyrol-Lösung vorab 10 Stunden bei 31°C gealtert. Zum Verspinnen der Polymerlösung bei 21°C wurden eine Spannung von 30 kV, ein Kanülendurchmesser von 0,8 mm und ein Elektrodenabstand von 16 cm verwendet.

---

### **9.2.2 Elektrospinnen von Polyacrylnitrilfasern**

---

Die Polyacrylnitrilfasern wurden aus einer 9 bis 14 wt% PAN-DMF-Lösung ohne vorherige Alterung versponnen. Dabei wurden konstante Bedingungen von einer angelegten Spannung von 30 kV, 15 cm Elektrodenabstand und Umweltbedingungen von  $21,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$  bzw.  $42 \pm 2$  r.F. gewählt. Die Fasern wurden abschließend über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet.

---

## **9.3 Synthese von strukturierten Siliziumdioxidmaterialien**

---

### **9.3.1 Synthese von Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositfasern und Siliziumdioxidröhren**

---

Um die funktionalisierten Polystyrolfasern mit Siliziumdioxidkugeln zu beschichten, wurde ein modifizierter Syntheseprozess nach Stöber [198] gewählt. Dafür wurden die Fasern in Ethanol suspendiert und Tetraethylorthosilicat, Wasser und Ammoniak im molaren Verhältnis von 1:25:4 unter mäßigem Rühren zugegeben. Nach 18 Stunden wurden die Kompositfasern der Lösung entnommen, intensiv mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80°C getrocknet. Abschließend wurde das Kompositmaterial mit einem Sol aus TEOS, Ethanol, Wasser und HCl im molaren Verhältnis von 1:124:8:0,5 besprüht. Dieser keramische Grünkörper wurde bei 750°C für 4 Stunden kalziniert, um die Siliziumdioxidröhren für weitere Synthesen zu erhalten.

Für einen Ansatz von ca. 300 mg Polystyrolfasern, welche vorab 1 Minute im Sauerstoffplasma geätzt wurden, wurde ein 300 ml Erlenmeyerkolben verwendet. In diesen wurden die Fasern vorgelegt und die Reaktionsmischung nach Zugabe der Edukte mit 60-70 U/min mit einem Magnetrührstäbchen mit den Abmaßen 1,5 cm\*0,7 cm über Nacht gerührt.

---

### **9.3.2 Modifizierung der Siliziumdioxidröhren**

---

Für die Modifikation mittels Sprühkondensation wurden ausgehend von  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{VO}_2$  sprühfähige Metallsalzlösungen bzw. -sole hergestellt. Diese wurden entweder auf das Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositmaterial oder auf die Siliziumdioxidröhren mittels einer PE-Flasche (Roth) aufgesprüht und abschließend bei 540°C für 6 h kalziniert.

Für das Zirkoniumsol wurden 5,26 g (16 mmol)  $\text{ZrOCl}_2$  und 1 g P123 in 40 ml Ethanol bei 60°C gelöst und diese Mischung eine Stunde gerührt.

---

Für die Vanadiumsprühlösung wurden 2,72 g (16 mmol)  $\text{VOSO}_4$  in 10 ml Wasser gelöst und dies zu 30 ml Ethanol gegeben, in welchem bei 60°C 1 g P123 gelöst wurde.

Für das Titansol wurden 1,5 ml (14 mmol)  $\text{TiCl}_4$  mit 1 ml Ethanol, 0,5 ml Wasser und 0,2 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Zu diesem Gemisch wurden 40 ml Ethanol oder eine Mischung aus 10 ml Wasser und 30 ml Ethanol gegeben, in welchem vorab bei 60°C 1 g P123 gelöst wurde.

---

### 9.3.3 Synthese von Siliziumdioxidröhren mit unterschiedlicher Wandstärke und MCM-41 Struktur

---

Für die Umwandlung der unporösen Siliziumdioxidröhren in mesoporöse MCM-41 Röhren wurde die pseudomorphe Transformation genutzt. Dafür wurden entweder die Siliziumdioxidröhren mit einer wässrigen Lösung aus Cetyltrimethylammoniumbromid und NaOH im molaren Verhältnis  $\text{SiO}_2\text{:CTAB:NaOH:H}_2\text{O}$  von 1:0,1:0,4:222 oder mit einer wässrigen Cetyltrimethylammoniumhydroxidlösung (molares Verhältnis  $\text{SiO}_2\text{:CTAOH}$  von 1:0,31) versetzt, welche durch Ionenaustausch mit dem Anionenaustauscher Ambersep 900 OH hergestellt wurde. Das Siliziumdioxidmaterial und die basischen Tensidlösungen wurden in einem Teflonautoklaven bei 110°C für 72 h Stunden zur Reaktion gebracht. Danach wurde das Material gefiltert, intensiv mit Wasser und Ethanol gewaschen und abschließend für 6 h bei 540°C kalziniert.

Um dickwandige MCM-41 Röhren zu erhalten wurde die zuvor beschriebene Methode um LiChroprep® Si60 als zweite Siliziumdioxidquelle erweitert, welche zur CTAOH-Transformationslösung im molekularen Verhältnis  $\text{SiO}_{2,\text{Stoeber}}\text{:SiO}_{2,\text{LiChroprep}}\text{:CTAOH}$  von 1:5:0,8 zugegeben wurde.

---

### 9.3.4 Synthese von Kern-Schale-Fasern mit MCM-41 Struktur

---

Für die Synthese von Kern-Schale MCM-41 Fasern wurden in der Transformationssynthese aus Kap. 9.3.3 statt den Siliziumdioxidröhren die Siliziumdioxid-Polystyrolfasern ersetzt und LiChroprep® 60 als zweite Siliziumdioxidquelle zugegeben. Diese werden zusammen mit der CTAOH-Lösung im molaren Verhältnis von  $\text{PS:SiO}_2\text{:CTAOH}$  von 1:2:0,5 in den Teflonreaktor für 24 h bei 110°C gegeben. Nach der Filtration und intensivem Waschen mit Wasser und Ethanol wird der Grünkörper bei 540°C für 6 h kalziniert.

---

### 9.3.5 Grafting von $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$ -Komplexen

---

Die MCM-41 Röhren und Kern-Schale-Fasern wurden zunächst für 12 Stunden bei 110°C getrocknet und anschließend in einem geringen Volumen Dichlormethan suspendiert. Nach



---

der Zugabe des jeweiligen Metallocendichlorids ( $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$ ,  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}$ ) wurde die Suspension eine Stunde stehen gelassen um eine gleichmäßige Benetzung auch der inneren Porenwände gewährleisten zu können. Nach dieser Zeit wurde die Reaktion durch die Zugabe von Triethylamin gestartet. Nach Farbänderung der Lösung von gelb nach rot für den Titankomplex bzw. grün zu dunkelrot für den Vanadiumkomplex wurde die Reaktion gestoppt und Grünkörperfasern abfiltriert. Nach dem Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden die Materialien bei  $540^\circ\text{C}$  für 6 h kalziniert.

---

### **9.3.6 Funktionalisierung von $\text{SiO}_2$ Röhren mit MCM-41 Struktur mittels Silanisierung**

---

Bei der Co-Kondensationsmethode werden 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltrimethoxysilan im molaren Silan: $\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,1 bis 0,4 direkt zur Transformationslösung gegeben und für 10 min im Teflonreaktor vorgerührt. Nach der Entfernung des Rührkerns werden die Siliziumdioxidfasern zugegeben und die Transformation unter statischen Bedingungen für 24 h bei  $110^\circ\text{C}$  durchgeführt. Anschließend werden die Fasern abfiltriert und mit Wasser und Ethanol intensiv gewaschen. Anschließend erfolgt zweifach die Extraktion mittels eines Salzsäure-Ethanol-Gemisches mit einem Volumenanteil von 5% HCl. Zwischen den Extraktionsschritten wird das Material wiederum intensiv mit Ethanol gewaschen und abschließend bei  $80^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet.

---

### **9.3.7 Synthese von $\text{SiO}_2$ Röhren mit MCM-41 Struktur mit aufgeweiteten Poren**

---

Um den Porendurchmesser zu erhöhen wurden verschiedene Additive in verschiedenen molaren Additiv: $\text{SiO}_2$ -Verhältnissen direkt zur Transformationslösung und den unporösen Siliziumdioxidröhren gegeben: 1,3,5-Trimethylbenzol (TMB, Mesitylen) 0,04 bis 1,40; Hexan 0,15; Oktan 0,24; Pentadecan 0,07 bis 0,29 und Trioctylamin 0,05 bis 0,18. Diese Gemische wurden im Teflonreaktor unter statischen Bedingungen für 24 h bei  $110^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Danach wurden die Röhren abfiltriert, mit Wasser und Ethanol intensiv gewaschen und abschließend bei  $540^\circ\text{C}$  für 6 h kalziniert.

---

## **9.4 Synthese von Titandioxid Fasern und Röhren**

---

Für die Synthese der verschiedenen Titanstrukturen wurde stets ein Reaktionsgemisch aus 2,25 ml (6,6 mmol) Tetrabutylorthotitanat und 0,5 ml (27,8 mmol) Wasser in 300 ml Ethanol unter Anwesenheit von 300 mg Polystyrolfasern zur Reaktion gebracht. Für die Bildung von porösen Titandioxidfasern wurde die Suspension aus der Titanquelle und den Polymerfasern 10 Minuten gerührt, bevor das entsprechende Volumen Wasser zugegeben wurde. Abweichend davon wurde für die Synthese der Titandioxidröhren zunächst das TBOT in Ethanol verrührt bevor die Zugabe von Wasser und Polystyrolfasern erfolgte. Nach dem

---

Abschluss der Reaktion werden die Kompositfasern abfiltriert, intensiv mit Ethanol gewaschen und bei verschiedenen Temperaturen für 6 h an Luft kalziniert.

Für eine Dotierung mit Vanadium wurden 18 mg (0,07 mmol,  $\text{Ti/V}=100$ ) Vanadylacetylacetonat zunächst unter starkem Rühren in Ethanol gelöst bevor die Reaktionskomponenten zugegeben werden.

---

## **9.5 Synthese von Zinkoxidröhren und $\text{ZnO/TiO}_2$ -Hybridfasern**

---

In einer typischen Synthese werden 0,37 g (1,2 mmol) Zinknitrat Hexahydrat, 1,6 g (27 mmol) Urea und 0,15 g (0,4 mmol) CTAB in 25 ml Wasser oder einer Mischung aus Ethanol:Wasser 1:1 (v/v) gelöst. Zusammen mit 100 mg Polystyrolfasern wird diese Lösung in einen 50 ml Teflonreaktor überführt und dieser unter statischen Bedingungen bei 80°C für 24 h prozessiert. Danach wurde das entstandene Kompositmaterial intensiv mit Wasser und Ethanol, bei 80°C getrocknet und abschließend bei 500°C für 4 h kalziniert.

Für das Kompositmaterial aus  $\text{ZnO/TiO}_2$  wurden die selben Bedingungen wie für die Synthese der ZnO Röhren verwendet, aber als Substrat statt der Polystyrolfasern 450 mg  $\text{TiO}_2$ /Polystyrolfasern verwendet.

---

## **9.6 Synthese von Kohlenstoffröhren**

---

### **9.6.1 Synthese von Siliziumdioxid-Carbon-Komposit- und Kohlenstoffröhren**

---

Für die optimierte Synthese des Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Komposites werden die Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositfasern zunächst bei 250°C für 16 h an Luft oxidiert und anschließend unter Argonatmosphäre mit einer Heizrate von 4 K/min bei Temperaturen von 650 bis 1050°C karbonisiert. Um die „reinen“ Kohlenstoffröhren zu erhalten, wird die Siliziumdioxidhülle des entstandenen Komposits mittels konzentrierter Flusssäure entfernt, die Fasern mit Wasser neutral gewaschen und abschließend bei 80°C über Nacht getrocknet. Die erhaltenen Kohlenstofffasern werden in einer zweiten Karbonisierung in einem Hochfrequenzofen für eine Stunde auf 1300 bzw. 1600°C aufgeheizt um eine höhere Kristallinität zu erhalten.

---

### **9.6.2 Synthese von SiC Röhren**

---

Für die Synthese von SiC Röhren wurden das Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Komposit in einem Hochfrequenzofen unter Vakuum auf eine Temperatur auf 1300°C für eine Stunde erhitzt. Anschließend wurde die verbliebene Siliziumdioxidhülle mittels HF-Ätzen entfernt und anschließend bei 80°C über Nacht getrocknet, bevor die Kohlenstoffreste mittels einer

---

Kalzinierung bei 750°C für 4 Stunden entfernt wurden. Abschließend wurde das Ätzen mittels Flusssäure wiederholt, gefolgt von einer Trocknung bei 80°C.

---

### 9.6.3 Synthese und Karbonisierung der Polyacrylnitrilfasern

---

Die Polyacrylnitrilfasern wurden zunächst bei 250°C für 16 Stunden an Luft oxidiert und abschließend bei verschiedenen Temperaturen unter Argonatmosphäre karbonisiert.

---

### 9.6.4 Synthese von MO<sub>x</sub>-Kohlenstoffröhren und -fasern

---

Analog zu den besprühten Siliziumdioxidröhren wurden die Polystyrol- und Polyacrylnitrilfasern bzw. die Kohlenstoffröhren- und fasern mit dem optimierten Titan- und Zirkoniumsol bzw. der Vanadiumlösung nach Kap. 9.3.2 besprüht. Die Polymergrünkörper werden nach der Trocknung über Nacht bei 80°C zunächst bei 250°C für 16 h an Luft voroxidiert und abschließend wie die Kohlenstoffmaterialien bei 550°C für 6 h unter Argonatmosphäre karbonisiert.

---

## 9.7 Synthese von Delafossitmaterialien

---

### 9.7.1 Synthese des 2-(Methoxyimino)propionsäure Liganden

---

2,88 g (30 mmol) Ammoniumcarbonat wurden portionsweise zu einer Suspension von 2,64 g (30 mmol) Brenztraubensäure und 2,51 g (30 mmol) Methoxylaminhydrochlorid in 50 ml Wasser gegeben. Nach einer Stunde wird der pH-Wert mittels Salzsäure auf einen Wert von 2 gesenkt und das Produkt anschließend mittels Diethylether aus der wässrigen Phase extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Es werden 2,15 g (61% d. Th.) eines farblosen Feststoffes erhalten.

CHN-Analyse: Gefunden C 37,28%, H 6,52%, N 9,93%; berechnet für C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O: C 35,56%, H 6,71%, N 10,37%. <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, 300 MHz, 300 K):  $\nu$  = 2,02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,04 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, 300 MHz, 300 K):  $\nu$  = 10,40 (CH<sub>3</sub>), 62,77 (O-CH<sub>3</sub>), 150,19 (C=N), 166,20 (C=O) ppm. IR (ATR):  $\nu$  = 2998 (s, br), 2941 (s), 2987 (s, br), 2836 (s, sh), 2704 (s), 2596 (s), 1689 (s), 1609 (s), 1452 (s), 1368 (s), 1303 (s), 1209 (s), 1169 (s), 1039 (s), 904 (s), 816 (s), 694 (s), 553 (w), 423 (m) cm<sup>-1</sup>.

---

### 9.7.2 Synthese von Diaquabis[2-(methoxyimino)propanoato]kupfer(II)

---

2,88 g (30 mmol) Ammoniumcarbonat wurden portionsweise zu einer Suspension von 2,64 g (30 mmol) Brenztraubensäure und 2,51 g (30 mmol) Methoxylaminhydrochlorid in 50 ml

---

---

Wasser gegeben. Nach einer Stunde wurden 3,62 g (15 mmol) Kupfer(II)nitrat Heptahydrat hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, bevor das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt in Form von blauen Kristallen durch Kristallisation aus Ethanol bei 5°C erhalten wurde.

CHN-Analyse: Gefunden C 29,41%, H 4,80%, N 8,43%; berechnet für  $C_8H_{16}CuN_2O_8$ : C 28,69%, H 4,86%, N 8,44%. IR (ATR):  $\nu = 3388$  (m), 2988 (w), 2909 (w), 1987 (w), 1635 (s), 1601 (s), 1411 (w), 1364 (w), 1229 (m), 1188 (m), 1053 (s), 945 (s), 884 (m), 762 (m), 735 (m), 558 (m), 458 (s), 417 (s)  $cm^{-1}$ .

---

### 9.7.3 Synthese der Oximatkomplexe $FeL_2$ **1** und $[Fe^III Fe^II O(H_2O)_3 L_6]$ **2c**

---

2,88 g (30 mmol) Ammoniumcarbonat wurden portionsweise zu einer Suspension von 2,64 g (30 mmol) Brenztraubensäure und 2,51 g (30 mmol) Methoxylaminhydrochlorid in 50 ml Wasser gegeben. Nach einer Stunde wurden 1,90 g (15 mmol) Eisen(II)chlorid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, bevor das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer reduziert und das Produkt in Form von gelben Kristallen durch Kristallisation bei 5°C erhalten wurde.

CHN-Analyse: Gefunden C 29,57%, H 4,87%, N 8,44%; berechnet für  $C_8H_{16}FeN_2O_8$ : C 29,65%, H 4,98%, N 8,64%.  $^1H$ -NMR ( $D_2O$ , 500 MHz, 300 K):  $\delta = 1,5$  (s, 3H,  $CH_3$ ), 3,3 (s, 3H,  $OCH_3$ ) ppm. HMBC ( $D_2O$ , 500 MHz, 300 K):  $\delta = 16,5$  ( $CH_3$ ), 61,6 ( $OCH_3$ ) 163,6 (CN) und 175,6 (CO) ppm. IR (ATR):  $\nu = 3187$  (s,br), 2965 (w), 2838 (w), 2384 (m), 1987 (w), 1642 (s), 1612 (s), 1437 (m), 1368 (s), 1219 (m), 1180 (m), 1051 (s), 939 (m), 867 (m), 771 (m), 640 (m,br), 559 (s), 450 (s)  $cm^{-1}$ .

Nach der vollständigen Kristallisierung des Eisen(II)einkerners **1** wurde das zweite Produkt **2c** aus der verbliebenen Lösung durch Kristallisation bei 5°C in Form von rotbraunen Kristallen gewonnen.

CHN-Analyse: Gefunden C 25,25%, H 5,48%, N 7,14%; berechnet für  $C_{48}H_{130}Fe_6N_{12}O_{67}$ : C 25,26%, H 5,74%, N 7,36%. IR (ATR):  $\nu = 3267$  (s,br), 2940 (w), 2826 (w), 1630 (s), 1593 (s), 1437 (m), 1411 (s), 1369 (s), 1229 (m), 1184 (m), 1048 (s), 939 (m), 857 (w), 771 (w), 708 (w), 620 (w), 498 (w)  $cm^{-1}$ .

---

### 9.7.4 Synthese des Eisenoximatkomplexes $[Fe_3^III O(H_2O)_3 L_6][HCO_3]$ **2b**

---

2,70 g (20 mmol) 2-(Methoxyimino)propionsäure Ligand, 0,26 g (3,3 mmol) Ammoniumhydrogencarbonat und 4,04 g (10 mmol) Eisen(III)nitrat Heptahydrat wurden in Wasser gelöst und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, bevor das Lösungsmittel

---

mittels Rotationsverdampfer entfernt wurde. Das Produkt in Form von rotbraunen Kristallen wurde durch Kristallisation aus einem Gemisch von Aceton und Toluol im Verhältnis 5:1 bei 5°C erhalten.

CHN-Analyse: Gefunden C 29,93%, H 4,76%, N 8,45%; berechnet für  $C_{25}H_{45}Fe_3N_6O_{26}$ : C 29,64%, H 4,48%, N 8,29%. IR (ATR):  $\nu = 3200$  (m), 2947 (w), 2826 (w), 1626 (s), 1591 (s), 1411 (s), 1368 (m), 1309 (m), 1222 (m), 1183 (m), 1041 (s), 931 (m), 857 (m), 769 (m), 708 (m), 627 (m), 566 (w), 491 (m), 451 (w)  $cm^{-1}$ .

---

#### 9.7.5 Synthese der Eisenoximatkomplexe $[Fe^III_3O(H_2O)_3L_6][FeCl_4]$ 2a und $Na_2[Fe_4O_2L_{10}]$ 3

---

2,88 g (30 mmol) Ammoniumcarbonat wurden portionsweise zu einer Suspension von 2,64 g (30 mmol) Brenztraubensäure und 2,51 g (30 mmol) Methoxylaminhydrochlorid in 50 ml Wasser gegeben. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in THF suspendiert und 4,04 g (10 mmol) Eisen(III)nitrat Heptahydrat hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, bevor das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt in Form von rotbraunen Kristallen durch Kristallisation aus einem Gemisch von Aceton und Toluol im Verhältnis 5:1 bei 5°C erhalten wurde.

CHN-Analyse: Gefunden C 27,99%, H 4,06%, N 7,38%; berechnet für  $C_{117}H_{216}Cl_{16}Fe_{16}N_{24}O_{100}$ : C 27,99%, H 4,34%, N 6,70%. IR (ATR):  $\nu = 3245$  (m, br), 2941 (w), 2826 (w), 1635 (s), 1596 (s), 1445 (s), 1418 (s), 1368 (m), 1229 (m), 1183 (m), 1052 (s), 938 (m), 857 (m), 769 (m), 722 (m), 627 (m), 573 (w), 491 (m)  $cm^{-1}$ .

Als Nebenprodukt wird bei der Kristallisation der tetranukleare  $Na_2[Fe_4O_2L_{10}]$ -Komplex **3** in Form von rotbraunen Kristallen erhalten.

---

#### 9.7.6 Bestimmung der Zwischenphasen der $CuFeO_2$ Synthese

---

Die Oximatkomplexe Diaquabis[2-(methoxyimino) propanoato]kupfer(II) und Diaquabis[2-(methoxyimino) propanoato]eisen(II) wurden im stöchiometrischen Verhältnis in Ethanol gelöst und bei 80°C getrocknet. Der entstehende Grünkörper wurde mit 10 Tonnen für 10 Minuten verpresst und das erhaltene Pellet bei verschiedenen Temperaturen für 6 Stunden mit einer langsamen Heizrate von 2 K/min gesintert.

---

#### 9.7.7 Spinnen der PAN-Oximatfasern und Prozessierung zu $CuFeO_2$ Nanofasern

---

Durch Lösen von entsprechenden Mengen Polyacrylnitril wurden 10 bis 13 wt.% PAN-Lösungen hergestellt und diese werden mit dem mononuklearen Eisen(II)- und Kupfer(II)-oximatkomplex (molekulares Verhältnis 1:1) im Massenverhältnis 1:10 vom Metallvorläufer

---

zur Polymerlösung vermischt. Nach dem Rühren der Spinnlösungen über Nacht wurden diese in einer Glaskanüle versehen mit einer Edelstahlnadel (0,9 x 20 mm) gefüllt und eine Spannung von 30 kV angelegt. Der Abstand zwischen der Spitze der Edelstahlnadel und der mit Aluminiumfolie umwickelten Kupfergegenelektrode betrug stets 15 cm. Die gesponnenen Fasern wurden von der Aluminiumfolie abgelöst und bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Anschließend wurde das Material in zwei Stufen bei 750°C für 6 h mit einer langsamen Heizrate von 2 K/min kalziniert – zunächst an Luft und danach unter Argonatmosphäre.

---

## **9.8 Anwendungen**

### **9.8.1 Photokatalytischer Farbstoffabbau am Beispiel von Methylenblau**

---

Für die Bestimmung des Photoabbaus wurde mit 40 ml einer 10 mg/l Methylenblaulösung in einem selbstgebauten Photoreaktor aus Quarzglas durchgeführt. Dafür wurden 20 mg Katalysator (Ausnahme: 5 mg für MCM-41 Proben) eingesetzt und der mit Parafilm M verschlossene Reaktor zunächst für 30 Minuten im Dunklen betrieben, bevor die Reaktion durch die in einem Abstand von 25 cm befindliche Sonnenlicht imitierende Lampe (Solar Glo 160 W, Exoterra) gestartet wurde. Die Bestimmung der Methylenblaukonzentration wurde alle 30 Minuten durch Entnahme von 1,5 ml Suspension durchgeführt, indem der Katalysator durch Zentrifugieren für 3 Minuten bei 1000 U/min abgetrennt und die Lösung bei 665 nm mittels eines UV-Spektrometers vermessen wurde.

---

### **9.8.2 Katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonooxid**

---

Die 30 mg oxidische oder 5 mg kohlenstoffbasierende Katalysatorproben werden in der Hochtemperaturzelle (Praying Mantis™ High Temperature Reaction Chambers) zunächst für 30 Minuten bei 400°C unter dem Zustrom von synthetischer Luft (20,5% O<sub>2</sub>, 79,5% N<sub>2</sub>) ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionskammer auf 50°C bis 500°C aufgeheizt und anschließend 4 ml/min CO und 19,5 ml/min synthetische Luft über die Probe geleitet. Der Gasstrom wird in einer 10 cm langen, für diesen Zweck angefertigten Gaszelle, mittels Nicolet 6700 Infrarotspektrometer (Thermo Fisher) analysiert. Nach Erreichen des Reaktionsgleichgewichtes und zur Messvorbereitung wurde das System stets mit Luft gespült.

---

### **9.8.3 Bau der Li-Ionenbatterien**

---

Für den Bau der Elektrode wurden die Kohlenstoffmaterialien mit Hilfe von Silberpaste (Elecolit, Panacol) auf ein rundes Aluminiumgitter (nominale Öffnung 0,11 mm;

---



---

Drahtdurchmesser 0,1 mm; Goodfellow) mit einem Durchmesser von 1 cm aufgeklebt. Dafür wird zunächst das Gitter mit der Paste bestrichen, das überschüssige Material abgenommen und die Kohlenstoffmaterialien vorsichtig eingedrückt. Nach der Trocknung über Nacht bei 120°C unter Vakuum wird die Elektrode in einen Swagelok-Zelle unter Inertgasatmosphäre eingesetzt. Als Separator dienten Whatman Glasmikrofaserfilter (Cat. No. 1820-047), als Elektrolyt die ionische Flüssigkeit TFSI (Bis(trifluoromethan)sulfonimid) und als Gegenelektrode metallisches Lithium. Die Zyklisierung erfolgte in einem VMP2 Potenziostat von Biologic Instruments im GPLC-Modus ( $E_{we}$  Grenzen +0,02...+5V; C/20, 17  $\mu$ A, Elektrodenmasse 1-2 mg).

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] S. Agarwala, Andreas Greiner, J. H. Wendorff, *Progr. Polymer. Sci.*, **2013**, 38, 963.
- [2] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 5770-5805.
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
- [4] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, D. Plee, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 2702.
- [5] Z. Ma, H. Ji, Y. Teng, G. Dong, J. Zhou, D. Tan, J. Qiu, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2011**, 358, 547.
- [6] G.-T. Zhu, X.-S. Li, X.-M. Fu, J.-Y. Wu, B.-F. Yuan, Y.-Q. Feng, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9980.
- [7] J. Wang, W. Wang, P. Sun, Z. Yuan, Q. Jin, D. Ding, T. Chen, *Mater. Lett.*, **2007**, 61, 4492.
- [8] M. Castellano, E. Matijević, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 78.
- [9] N. P. Ariyanto, H. Abdullah, S. Shaari, S. Junaidi, B. Yulianto, *World Appl. Sci. J.*, **2009**, 6, 764.
- [10] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, S. Fujihara, *J Sol.-Gel Sci. Techn.*, **2006**, 39, 63.
- [11] Q. Zhu, J. Chen, Q. Zhu, Y. Cui, L. Liu, B. Li, X. Zhou, *Mater. Res. Bull.*, **2010**, 45, 2024.
- [12] R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A. W. Sleight, *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**, 3, 265.
- [13] S. Zhao, M. Li, X. Liu, G. Han, *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, 116, 615.
- [14] M. Lalanne, A. Barnab, F. Mathieu, Ph. Tailhades, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 6065.
- [15] C. Huang, S. Chen, C. La, D. H. Reneker, H. Qiu, Y. Ye, H. Hou, *Nanotechnol.*, **2006**, 17, 1558.
- [16] H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromol.*, **2002**, 35, 2429.
- [17] Z. Zhang, X. Li, Ch. Wang, L. Wei, Y. Liu, Ch. Shao, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 19397.
- [18] S. Koombhongse, W. Liu, D. H. Reneker, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2001**, 39, 2598.
- [19] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 70.
- [20] D. Sun, Ch. Chang, S. Li, L. Lin, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 839.
- [21] S.-H. Choi, G. Ankonina, D.-Y. Youn, S.-G. Oh, J.-M. Hong, A. Rothschild, I.-D. Kim, *ASC Nano*, **2009**, 3, 2623.
- [22] D. Li, G. Ouyang, J. T. McCann, Y. Xia, *Nanolett.*, **2005**, 5, 913.
- [23] J. H. Yu, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1562.
- [24] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.*, **2004**, 4, 933.
- [25] J.-M. Li, X.-L. Zeng, G.-Q. Wua, Z.-A. Xu, *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, 14, 525.

- 
- [26] K. Friedemann, T. Corrales, M. Kappl, K. Landfester, D. Crespy, *small*, **2012**, *8*, 144.
- [27] J. F. Cooley, Apparatus for electrically dispersing fluids, **1902**, US 692, 631.
- [28] W. J. Morton, *Method of dispersing fluids*, **1902**, US 705, 691.
- [29] A. Formhals, Process and apparatus for preparing artificial threads, **1934**, US 1, 975, 504.
- [30] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnol.*, **1996**, *7*, 216.
- [31] J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrostat.*, **1995**, *35*, 151.
- [32] G. Taylor, Proc. R. Soc. London Ser. A, **1964**, *280*, 383.
- [33] S. N. Reznik, A. L. Yarin, A. Theron, E. Zussman, *J. Fluid Mech.*, **2004**, *516*, 349 .
- [34] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *J. Electrostat.*, **1989**, *22*, 135.
- [35] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.*, **2001**, *90*, 4836.
- [36] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*, 4531.
- [37] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.*, **2001**, *89*, 3018.
- [38] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids*, **2001**, *13*, 2201.
- [39] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids*, **2001**, *13*, 2221.
- [40] Lord Rayleigh, *Philos. Mag.*, **1892**, *34*, 145.
- [41] S. Tomotika, Proc. R. Soc. London Ser. A, **1935**, *150*, 322,.
- [42] F. D. Rumscheidt, S. G. Mason, *J. Colloid Sci.*, **1962**, *17*, 260.
- [43] T. Pakula, J. Grebrowicz, M. Kryszewski, *Polym. Bull.*, **1980**, *2*, 799.
- [44] L. Yao, T. W. Haas, A. Guiseppi-Elie, G.W. L. Bowlin, D. G. Simpson, G. E. Wnek, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1860 – 1864.
- [45] Y. H. Jung, H. Y. Kim, D. R. Lee, S.-Y. Park, M. S. Khil, *Macromol. Res.*, **2005**, *13*, 385.
- [46] C. Mit-Uppatham, M. Nithanakul, P. Supaphol, *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, *205*, 2327.
- [47] H. Fong, I. Chun, D. H. Renecker, *Polymer*, **1999**, *40*, 4585.
- [48] W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee, W. H. Park, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2003**, *42*, 5.
- [49] R. Kessick, J. Fenn, G. Tepper, *Polym.*, **2004**, *45*, 2981.
- [50] P. Supaphol, C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, *J. Polym. Sci. Part B*, **2005**, *43*, 3699.
- [51] C. J. Bucko, L. C. Chen, Y. Shen, D. C. Martin, *Polymer*, **1999**, *40*, 7397.
- [52] X. M. Mo, C. Y. Xu, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Biomater.*, **2004**, *25*, 1883.
- [53] B. Ding, C. Li, Y. Miyauchi, O. Kuwaki, S. Shiratori, *Nanotechnol.*, **2006**, *17*, 3685.
- [54] M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Eman, *Polymer*, **2002**, *43*, 3303.
- [55] S. N. Reznik, A. L. Yarin, E. Zussman, L. Bercovici, *Phys. Fluids*, **2006**, *18*, 062101.
- [56] M. Bognitzki, T. Frese, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Engin. Sci.*, **2001**, *41*, 982.
- [57] P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, J. Feijen, *J. Membr. Sci.*, **1996**, *117*, 1.

- 
- [58] S. U. Hong, J. Won, H. C. Park, Y. S. Kang, *J. Membr. Sci.*, **163**, 103.
- [59] S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromol.*, **2002**, *35*, 8456.
- [60] M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel, *Science*, **2001**, *292*, 79.
- [61] C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromol.*, **2004**, *37*, 573.
- [62] H. Li, Ch.-S. Ha, I. Kim, *Langmuir*, **2008**, *24*, 10552.
- [63] Z. Yang, Z. Niu, Y. Lu, Z. Hu, C. C. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1943.
- [64] L. Jiang, Y. Zhao, J. Zhai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4338.
- [65] J. Lin, B. Ding, J. Yu, Y. Hsieh, *Appl. Mater. Interf.*, **2010**, *2*, 521.
- [66] J. Y. Lin, B. Ding, J. Y. Yu, G. C. Wu, J.M. Yang, G. Sun, *Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul.*, **2010**, *11*, 523.
- [67] C. L. Pai, M. C. Boyce, G. C. Rutledge, *Macromol.*, **2009**, *42*, 2102.
- [68] W.-S. Kim, B.-S. Lee, D.-H. Kim, H.-Ch. Kim, W.-R. Yu, S.-H. Hong, *Nanotechnol.*, **2010**, *21*, 245605.
- [69] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.E. Teo, T. Yong, Z. Ma, R. Ramaseshan, *Mater. Today*, **2006**, *9*, 40.
- [70] I. Tissot, J. P. Reymond, F. Lefebvre, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1325.
- [71] M. Agrawal, A. Pich, S. Gupta, N. E. Zafeiropoulos, P. Simon, M. Stamm, *Langmuir*, **2008**, *24*, 1013.
- [72] F. Caruso, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 11.
- [73] F. Caruso, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *227*, 145.
- [74] S. Guruvenket, M. G. Rao, M. Komath, A. M. Raichur, *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, *236*, 278.
- [75] Z. B. Lei, Y. Xiao, L. Q. Dang, W. S. You, G. S. Hu, J. Zhang, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 477.
- [76] N. A. Katcho, E. Urones-Garrote, D. Avila-Brandt, A. Gómez-Herrero, S. Urbonaitė, S. Csillag, E. Lomba, F. Agulló-Rueda, A. R. Landa-Cánovas, L. C. Otero-Díaz, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 2304.
- [77] Y. Cheng, J. Zhang, Y. Zhang, X. Chen, Y. Wang, H. Ma, X. Cao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4248.
- [78] P.J.F. Harris, *Philos. Mag.*, **2004**, *84*, 3159.
- [79] G. M. Jenkins, K. Kawamura, *Nature*, **1971**, *231*, 175.
- [80] G.M. Jenkins, K. Kawamura, L. L. Ban, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1972**, *327*, 501.
- [81] A. F. Craievich, *Mat. Res. Bull.*, **1976**, *11*, 1249.
- [82] R. Perret, W. Ruland, *J. Appl. Cryst.*, **1972**, *5*, 116.
- [83] Z. Zhou, C. Lai, L. Zhang, Y. Qian, H. Hou, D. H. Reneker, H. Fong, *Polymer*, **2009**, *50*, 2999.
- [84] S. K. Nataraj, B. H. Kim, J. H. Yun, D. H. Lee, T. M. Aminabhavi, K. S. Yang, *Mater. Sci. Eng. B*, **2008**, *162*, 75.
-

- 
- [85] S. H. Joo, S. J. Choi, I. W. Oh, J. Y. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **2001**, *412*, 169.
- [86] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, **2001**, *414*, 353.
- [87] H. Take, T. Matsumoto, K. Yoshino, *Synth. Met.*, **2003**, *135*, 731.
- [88] M. Suzuki, *Carbon*, **1994**, *32*, 577.
- [89] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon*, **2000**, *38*, 183.
- [90] E. S. Steigerwalt, G. A. Deluga, C. M. Lukehart, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 760.
- [91] C. Kim, Y. O. Choi, W. J. Lee, K. S. Yang, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 883.
- [92] D. Crawford, D. J. Johnson, *J. Microscopy*, **1971**, *94*, 51.
- [93] D. J. Johnson, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **1980**, *294*, 443.
- [94] F. Schüth, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 3730.
- [95] M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 637.
- [96] R. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1577.
- [97] F. Ochanda, W. E. Jones, Jr., *Langmuir*, **2005**, *21*, 10791.
- [98] N. G. Cho, H.-S. Woo, J.-H. Lee, I.-D. Kim, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11300.
- [99] C. F. Cheng, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *244*, 117.
- [100] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microp. Mater.*, **1993**, *2*, 27.
- [101] C. W. Correns, *Introduction to Mineralogy*, Springer, New York, **1969**.
- [102] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, D. Brunel, F. Fajula, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1725.
- [103] H. P. Lin, Ch. Y. Mou, *Science*, **1996**, *273*, 765.
- [104] H.-P. Lin, S. Cheng, Ch.-Y. Mou, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 581.
- [105] Q. Cai, Z.-S. Luo, W.-Q. Pang, Y.-W. Fan, X.-H. Chen, F.-Z. Cui, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 258.
- [106] S. Huh, J. W. Wiench, J.-Ch. Yoo, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4247.
- [107] M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Götzhäuser, A. Greiner, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2384.
- [108] S.-H. Park, H.-J. Choi, S.-B. Lee, S.-M. Lee, S.-E. Cho, K.-H. Kim, Y.-K. Kim, M.-R. Kim, J.-K. Lee, *Macromol. Res.*, **2011**, *19*, 142.
- [109] F. H. Anka, S. D. Perera, Ch. Ratanatawanate, K. J. Balkus Jr., *Mater. Lett.*, **2012**, *75*, 12.
- [110] A. Le Viet, R. Jose, M. V. Reddy, B. V. R. Chowdari, S. Ramakrishna, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 21795.
- [111] Ch. Su, J. Liu, Ch. Shao, Y. Liu, *J. of Non-Cryst. Solids*, **2011**, *357*, 1488.
- [112] L.-J. Chen, J.-D. Liao, Y.-J. Chuang, Y.-S. Fu, *Polym.*, **2011**, *52*, 116.
- [113] Y. Yu, L. Gu, Ch. Wang, A. Dhanabalan, P. A. van Aken, J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 6485.

- 
- [114] M. A. Aviles, J. M. Gines, J. C. Del Rio, J. Pascual, J. L. Perez- Rodriguez, P. J. Sanchez-Sato, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2002**, 67, 177.
- [115] C. Weidenthaler, A. H. Lu, W. Schmidt, F. Schüth, *Microp. Mesop. Mater.*, **2006**, 88, 238.
- [116] J. Wen, G. Wilkes, *Chem. Mater.*, **1996**, 4756, 1667.
- [117] O. Lev, M. Tsionsky, L. Rabinovich, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 22.
- [118] J. J. Schneider, R. C. Hoffmann, J. Engstler, S. Dilfer, A. Klyszcz, E. Erdem, P. Jakes, R. A. Eichel, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 1449.
- [119] J. J. Schneider, R. C. Hoffmann, J. Engstler, O. Soffke, A. Issanin, A. Klyszcz, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 3383.
- [120] M. Pashchanka, R. C. Hoffmann, J. J. Schneider, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 957.
- [121] M. Pashchanka, R. C. Hoffmann, A. Gurlo, J. J. Schneider, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 8311.
- [122] J. Khanderi, R. C. Hoffmann, A. Gurlo, J. J. Schneider, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 5039.
- [123] H. Wolf, Z. Pajkic, T. Gerdes, M. Willert-Porada, *J. Power Sources*, **2009**, 190, 157.
- [124] T. Kennedy, E. Mullane, H. Geaney, M. Osiak, C. O'Dwyer, K. M. Ryan, *Nano Lett.*, **2014**, 14, 716.
- [125] J.-M. Herrmann, *Catal. Today*, **1999**, 53, 115.
- [126] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 735.
- [127] T. Tatsuma, S.-I. Tachibana, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 6987.
- [128] H. Chang, Ch. Su, Ch.-H. Lo, Li.-Ch. Chen, T.-T. Tsung, Ch.-S. Jwo, *Mater. Trans.*, **2004**, 45, 3334.
- [129] M. M. Mohamed, M. M. Al-Esaimi, *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 255, 53.
- [130] D. Robert, *Catal. Today*, **2007**, 122, 20.
- [131] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8054.
- [132] K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2765.
- [133] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7729.
- [134] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13669.
- [135] K. E. Karakitsou, X. E.; Verykios, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 1184.
- [136] J. R. Dixon, J. M. Ellis, *Phys. Rev.*, **1961**, 123, 1560.
- [137] J. Wang, Z.Q. Lin, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1257.
- [138] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 215.
- [139] P. Pucher, M. Benmami, R. Azouani, G. Krammer, K. Chhor, J.F. Bocquet, A.V. Kanaev, *Appl. Catal. A*, **2007**, 332, 297.
- [140] X. X. Yu, J. Yu, B. Cheng, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 17527.
- [141] B. Liu, E. S. Aydil, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 9507.
-



- 
- [142] H. Sun, C. Wang, S. Pang, X. Li, Y. Tao, H. Tang, M. Liu, *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, 354, 1440.
- [143] B. Lu, C. Zhu, Z. Zhang, W. Lan, E. Xie, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 1375.
- [144] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1151.
- [145] H. Yamashita, M. Harada, A. Tanii, M. Honda, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, M. Anpo, N. Iwanoto, N. Itoh, T. Hirao, *Catal. Today*, **2000**, 63, 63.
- [146] P. Fu, Y. Luan, X. Dai, *J. Mol. Catal. A*, **2004**, 221, 81.
- [147] M. Zilozek, C. Martín, M. T. Navarro, H. Garcia, Ab. Douhal, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 8858.
- [148] H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16396.
- [149] D. M. Antonelli, *Microp. Mesop. Mater.*, **1999**, 30, 315.
- [150] H. S. Yun, K. Miyazawa, H. Zhou, I. Honma, M. Kuwabara, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1377.
- [151] Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, B. L. Su, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1462.
- [152] Y. Shiraishi, N. Saito, T. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8304.
- [153] F. X. Llabrés, I. Xamena, P. Calza, C. Lamberti, C. Prestipino, A. Damin, S. Bordiga, E. Pelizzetti, A. Zecchina, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2264.
- [154] S. Zhan, D. Chen, X. Jiao, C. Tao, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 11199.
- [155] U. Diebolt, *Surf. Sci. Reports*, **2003**, 48, 53.
- [156] S. Royer, D. Duprez, *Chem. Catal. Chem.*, **2011**, 3, 24.
- [157] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today*, **2003**, 77, 419.
- [158] A. Weber, B. Sauer, A. C. Muller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, *Solid State Ionics*, **2002**, 152–153, 543.
- [159] H. Wang, H. Zhu, Z. Qin, F. Liang, G. Wang, J. Wang, *J. Catal.*, **2009**, 264, 154.
- [160] G. K. Bethke, H. H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, 194–195, 43.
- [161] Y.-F. Han, M. J. Kahlich, M. Kinne, R. J. Behm, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, 50, 209.
- [162] E. C. Njagi, C.-H. Chen, H. Genuino, H. Galindo, H. Huang, S. L. Suib, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, 99, 103.
- [163] F. Grillo, M. M. Natile, A. Glisenti, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, 48, 267.
- [164] H. Tüysüz, M. Comotti, F. Schüth, *Chem. Commun.*, **2008**, 402, 2.
- [165] X. Xie, L. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature*, **2009**, 458, 746.
- [166] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 244, 155.
- [167] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature*, **2009**, 458, 746.
- [168] Y. Teng, Y. Kusano, M. Azuma, M. Haruta, Y. Shimakawa, *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, 1, 920.
- [169] A. S. Poyraz, C.-H. Kuo, S. Biswas, C. K. King'andu, S. L. A. Suib, *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 29521.

- 
- [170] H. X. Mai, L. D. Sun, Y. W. Zhang, R. Si, W. Feng, H. P. Zhang, H. C. Liu, C. H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 24380.
- [171] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, Y. Li, *J. Catal.*, **2005**, *229*, 206.
- [172] S. Xu, D. Sun, H. Liu, X. Wang, X. Yan, *Catal. Comm.*, **2011**, *12*, 514.
- [173] Y.-Q. Wang, R.A. Caruso, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1442.
- [174] V. Idakiev, T. Tabakova, Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Appl. Catal. A*, **2004**, *270*, 135.
- [175] J. Cao, Y. Wang, J. Shi, G. Sun, Z. Zhang, *J. Porous Mater.*, **2011**, *18*, 667.
- [176] V. Rodríguez-González, R. Zanella, L. A. Calzada, Ricardo Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 8911.
- [177] A. V. Grigorieva, E. A. Goodilin, K. L. Dubova, T. A. Anufrieva, L. E. Derlyukova, A. S. Vyacheslavov, Y. D. Tretyakov, *Solid State Sci.*, **2010**, *12*, 1024.
- [178] S. A. C. Carabineiro, B. F. Machado, R. R. Bacsa, P. Serp, G. Drazic, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, *J. Catal.*, **2010**, *273*, 191.
- [179] V. M. Gunko, J. P. Blitz, V. I. Zarko, V. V. Turov, E. M. Pakhlov, O. I. Oranska, E. V. Goncharuk, Y. I. Gornikov, V. S. Sergeev, T. V. Kulik, B. B. Palyanytsya, R. K. Samala, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2009**, *330*, 125.
- [180] A. V. Grigorieva, E. A. Goodilin, K. L. Dubova, T. A. Anufrieva, L. E. Derlyukova, A. S. Vyacheslavov, Y. D. Tretyakov, *Solid State Sci.*, **2010**, *12*, 1024.
- [181] S. A. C. Carabineiro, B. F. Machado, R. R. Bacsa, P. Serp, G. Drazic, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, *J. Catal.*, **2010**, *273*, 191.
- [182] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 587.
- [183] D. Ruzmetov, V. P. Oleshko, P. M. Haney, H. J. Lezec, K. Karki, K. H. Baloch, A. K. Agrawal, A. V. Davydov, S. Krylyuk, Y. Liu, J. Y. Huang, M. Tanase, J. Cumings, A. A. Talin, *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 505.
- [184] S.-T. Myung, Y. Hitoshi, Y.-K. Sun, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 9891.
- [185] M. S. Islam, R. Dominko, Ch. Masquelier, Ch. Sirisopanaporn, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 9811.
- [186] A. R. Armstrong, N. Kuganathan, M. S. Islam, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13031.
- [187] J. O. Besenhard, G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, *68*, 1.
- [188] J. M. Skowronski, K. Knofczynski, Y. Yamada, *Solid State Ionics*, **2003**, *157*, 133.
- [189] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue, *Science*, **1995**, *270*, 590.
- [190] Y. Wang, G. Cao, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 4865.
- [191] O. Y. Posudievsky, S. A. Biskulova, V. D. Pokhodenko, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1419.
- [192] P. Liu, S.-H. Lee, C. E. Tracy, J. A. Turner, J. R. Pitts, S. K. Deb, *Solid State Ionics*, **2003**, *165*, 223.
- [193] L. Mai, L. Xu, Ch. Han, X. Xu, Y. Luo, S. Zhao, Y. Zhao, *Nano. Lett.*, **2010**, *10*, 4750.
- [194] H. B. Wu, X. W. Lou, H. H. Hng, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 3132.
- [195] D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee, J. Cho, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, *2*, 818.

- 
- [196] H. Ming, X. Li, Q. Zhou, M. Liu, L. Su, a L. Bu, Z. Kang, J. Zheng, *New J. Chem.*, **2013**, 37, 1912.
- [197] H. Li, Ch.-S. Ha, I. Kim, *Langmuir*, **2008**, 13, 10552.
- [198] W. Stöber, A. Fink, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1968**, 2, 62.
- [199] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603.
- [200] A. J. Lecloux, *Colloids Surf.*, **1986**, 19, 359.
- [201] J. J. Schneider, M. Naumann, Ch. Schäfer, A. Brandner, H. J. Hofmann, P. Claus, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2011**, 2, 776.
- [202] M. I. Gsendi, J.S. Moya, C.J. Sema and J. Soria, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1985**, 68, 135.
- [203] Y. C. Zhang, S. Davison, R. Brusasco, Y. T. Qian, K. Dwight, A. Wold, *J. Less-Common. Metals*, **1986**, 116, 301.
- [204] F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, *Catal. Lett.*, **1992**, 16, 109.
- [205] L. Marchese, T. Maschmeyer, E. Gianotti, S. Coluccia, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8836.
- [206] L. Marchese, E. Gianotti, V. Dellarocca, T. Maschmeyer, F. Rey, S. Coluccia, J. M. Thomas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 585.
- [207] K. Bachari, R. Chebout, R. M. Guerroudj, M. Lamouchi, *Res. Chem. Intermed.*, **2012**, 38, 367.
- [208] J. M. Liu, S. J. Liao, G. D. Jiang, X. L. Zhang, L. Petrik, *Microp. Mesop. Mater.*, **2006**, 95, 306.
- [209] A. Emeline, G. V. Kataeva, A. S. Litke, A. V. Rudakova, V. K. Ryabchuk, N. Serpone, *Langmuir*, **1998**, 14, 5011.
- [210] A. Aboukais, C. F. Aissi, M. Guelton, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2617.
- [211] T. Sen, V. Ramaswamy, S. Ganapathy, P. R. Rajamohanan, S. Sivasanker, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 3809.
- [212] K. K. Kang, W. S. Ahn, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 159, 403.
- [213] Ortner, Hensler, Beurteilung von Kunststoffbränden – Bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs entstehende Stoff nach den Anhängen II – IV der 12. BlmSCV, Bayrisches Landesamt für Umwelt, Stand **2014**.
- [214] T.-Ch. Wang, H.-Y. Hsueh, R.-M. Ho, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4642.
- [215] Y. Cheng, J. Zhang, Y. Zhang, X. Chen, Y. Wang, H. Ma, X. Cao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4248.
- [216] J. Patzsch, J. J. Schneider, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 1451.
- [217] J. C. Groen, L. A.A. Pfeffer, J. Pérez-Ramírez, *Microp. Mesop. Mater.*, **2003**, 60, 1.
- [218] B. Lefèvre, A. Galarneau, J. Iapichella, C. Petitto, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 601.
- [219] W. Zhang, G. Li, J. Mu, Q. Shen, L. Zheng, H. Liang, Ch. Wu, *Chin. Sci. Bull.*, **2000**, 45, 1854.
- [220] K. Ruan, Z. Zhao, J. Ma, *Colloid Polym. Sci.*, **2001**, 279, 813.
- [221] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8835.
-

- 
- [222] S.-T. Wong, H.-P. Lin, Ch.-Y. Mou, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, *198*, 103.
- [223] M.-O. Coppens, G. F. Froment, *Fractals*, **1997**, *5*, 493.
- [224] K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, N. Tanaka, *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 3498.
- [225] N. Nakamura, R. Takahashi, S. S. T. Sodesawa, S. Yoshida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 4983.
- [226] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. Meurig Thomas, *Nature*, **1995**, *378*, 159.
- [227] M. Morey, A. Davidson, H. Eckert, G. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 486.
- [228] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, Oxford, **1976**, vol. 3.
- [229] H. Jing, Z. Guo, H. Ma, D. G. Evans, X. Duan, *J. Catal.*, **2002**, *212*, 22.
- [230] G. Calleja, R. Van Grieken, R. García, J. A. Melero, J. Iglesias, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *182–183*, 215.
- [231] B. Lefèvre, A. Galarneau, J. Iapichella, C. Petitto, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 601.
- [232] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1147.
- [233] A. Galarneau, D. Desplantier, R. Dutartre, F. DiRenzo, *Microp. Mesop. Mater.*, **1999**, *27*, 297.
- [234] D. Desplantier-Giscard, A. Galarneau, F. DiRenzo, F. Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *135*, 1105.
- [235] A. Sayari, M. I. Kruk, M. Jaroniec, I. L. Moudrakovski, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1376.
- [236] N. Serpone, D. Lawless, *Langmuir*, **1994**, *10*, 643.
- [237] J. Chen, M. Yao, X. Wang, *J. Nanopart. Res.*, **2008**, *10*, 163.
- [238] R. Jaiswal, N. Patel, D.C. Kothari, A. Miotello, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**, *126*, 47.
- [239] J. C.-S. Wu, Ch.-H. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, *163*, 509.
- [240] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.*, **2001**, *203*, 82.
- [241] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2811.
- [242] Q. Shen, K. Katayama, T. Sawada, M. Yamaguchi, Y. Kumagai, T. Toyoda, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *419*, 464.
- [243] B. Sun, P. Smirniotis, *Catal. Today*, **2003**, *88*, 49.
- [244] H. Nakajima, T. Mori, Q. Shen, T. Toyoda, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *409*, 81.
- [245] A. K. Tripathi, M. K. Singh, M. Ch. Mathpal, S. K. Mishra, A. Agarwal, *J. Alloys Comp.*, **2013**, *549*, 114.
- [246] X. Zhang, Y. Lin, D. He, J. Zhang, Z. Fan, T. Xie, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, *504*, 71.
- [247] R.G. Nair, S. Paul, S.K. Samdarshi, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, **2011**, *95*, 1901.
- [248] X. Y. Zeng, J. L. Yuan, L. D. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 3503.
- [249] S. Ghose, *Acta Crystallogr.*, **1964**, *17*, 1051.

- 
- [250] L. Liao, H. B. Lu, M. Shuai, J.C. Li, Y.L. Liu, C. Liu, Z. X. Shen, T. Yu, *Nanotechnol.*, **2008**, 19 175501.
- [251] S. A. Kumar, S.M. Chen, *Anal. Lett.*, **2008**, 41, 141.
- [252] C. Hariharan, *Appl. Catal. A.*, **2006**, 304, 55.
- [253] K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo, H. Siegbahn, *J. Photochem. Photobio. A*, **2002**, 148, 57.
- [254] K. Govender, S. D. Boyle, B. P. Kenway, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2575.
- [255] L. Poul, N. Jouini, F. Fievet, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3123.
- [256] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2004**, 272, 391.
- [257] L. Xu, Z. Li, Q. Cai, H. Wang, H. Gao, W. Lv J. L., *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, 12, 2166.
- [258] X. F. Zhou, Z. L. Hu, Y. Q. Fan, S. Chen, W. P. Ding, N. P. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 11722.
- [259] Y. Sun, L. Wang, X. Yu, K. Chen, *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, 14, 3199.
- [260] Z. Zhang, Y. Yuan, L. Liang, Y. Cheng, G. Shi, L. Jin, *J. Hazardous Mater.*, **2008**, 158, 517.
- [261] R. S. Mane, W. J. Lee, H. M. Pathan, S.-H. Han, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 24254.
- [262] V. Perminova, G. A. Kovalenko, T. V. Chuenko, N. A. Rudina, *Kinet. Catal.*, **2012**, 53, 145.
- [263] F. de Clippel, M. Dusselier, R. V. Rompaey, P. Vanelderen, J. Dijkmans, E. Makshina, L. Giebel, S. Oswald, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, P. P. Pescarmona, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10089.
- [264] Y. Cheng, J. Zhang, Y. Zhang, X. Chen, Y. Wang, H. Ma, X. Cao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 4248.
- [265] S. W. Rutherford, D. D. Do, *Carbon*, **2000**, 38, 1339.
- [266] Ch. Lu, H. Bai, B. Wu, F. Su, J. F. Hwang, *Energ. Fuels*, **2008**, 22, 3050.
- [267] J. Alcañiz-Monge, J. P. Marco-Lozar, M. Á. Lillo-Ródenas, *Fuel Process. Technol.*, **2011**, 92, 915.
- [268] S. Ramasamy, P. P. Sripada, M. M. Khan, S. Tian, J. Trivedi, R. Gupta, *Ener. Fuels*, [dx.doi.org/10.1021/ef500239b](https://doi.org/10.1021/ef500239b).
- [269] J.P. Boudou, J.I. Paredes, A. Cuesta, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Carbon*, **2003**, 41, 41.
- [270] A. O. Lobo, S. C. Ramos, E. F. Antunes, F. R. Marciano, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, *Mater. Lett.*, **2012**, 70, 89.
- [271] T. Xu, J. Yang, J. Liu, Q. Fu, *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253, 8945.
- [272] M. G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J. J. Pis, C. Pevida, *Chem. Eng. J.*, **2010**, 163, 41.
- [273] Z. Zapata-Benabith, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, *J. Power Sourc.*, **2012**, 219, 80.
- [274] H.-M. Yoo, S.-Y. Lee, S.-J. Park, *J. Solid State Chem.*, **2013**, 197, 361.
- [275] M. Surianarayanan, R. Vijayaraghavan, K. V. Raghavan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1998**, 36, 2503.
- [276] J. Khanderi, J. J. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 2135.
-

- 
- [277] J. E. Bailey, A. J. Clarke, *Nature*, **1971**, 234, 529.
- [278] A. J. Clarke, J. E. Bailey, *Nature*, **1973**, 243, 146.
- [279] T. Usami, T. Itoh, H. Ohtani, S. Tsuge, *Macromol.*, **1990**, 23, 2460.
- [280] D. J. Johnson, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **1980**, 294, 443.
- [281] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer-Coperation, Minnesota, **1979**.
- [282] P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, P. Yang, D. I. Margolese, J. S. Lettow, J. Y. Ying, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 686.
- [283] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 713.
- [284] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 719.
- [285] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gilson, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 723.
- [286] H. Gong, Y. Wang, Y. Luo, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 76, 3959.
- [287] H. Yanagi, S. I. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 88, 4159.
- [288] M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, J. Tate, A. W. Sleight, *Thin Solid Films*, **2001**, 397, 244.
- [289] R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, J. Tate, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 89, 8022.
- [290] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 723.
- [291] M. Lalanne, P. Demont, A. Barnabé, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, 44, 185401.
- [292] J. Tate, M. K. Jayaraj, A. D. Draeseke, T. Ulbrich, A. W. Sleight, K. A. Vanaja, R. Nagarajan, J. F. Wager, R. L. Hoffman, *Thin Solid Films*, **2002**, 411, 119.
- [293] A. N. Banerjee, K. K. Chattopadhyay, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **2005**, 50, 52.
- [294] S. Bassaida, M. Chaiba, S. Omeirib, A. Bougueliac, M. Trari, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2009**, 20, 62.
- [295] A. M. Sukeshini, H. Kobayashi, M. Tabuchi, H. Kageyama, *Solid State Ionics*, **2000**, 128, 33.
- [296] L. Lua, J.-Z. Wanga, X.-B. Zhua, X.-W. Gaoa, H.-K. Liua, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 7025.
- [297] J. Patzsch, I. Balog, P. Krauss, Ch. W. Lehmann, J. J. Schneider, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 15348.
- [298] K. Galatsis, L. Cukrov, W. Wlodarski, P. McCormick, K. Kalantar-Zadeh, E. Comini, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B*, **2003**, 93, 562.
- [299] M. R. Hill, A. W. Jones, J. J. Russell, N. K. Roberts, R. N. Lamb, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 201.
- [300] A. W. Apblett, G. D. Georgieva, J. T. Mague, *Mater. Research Soc. Symp. Proceed.*, 1993, 294, 123.
- [301] V. I. Ponomarev, L. O. Atovmyan, S. A. Bobkova, K. I. Turte, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1984**, 274, 368.
- [302] R. S. Nicholson, Irving. Shain, *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 706.
- [303] S. G. Shova, I. G. Cadelnic, M. Gdaniec, Y. A. Simonov, T. C. Jovmir, V. M. Meriacre, G. Filoti, C. I. Turta, *J. Struct. Chem.*, **1998**, 39, 747.
-



- 
- [304] S. G. Shova, I. G. Cadelnic, M. Gdaniec, Y. A. Simonov, T. C. Jovmir, G. Filoti, I. I. Bulhac, K. I. Turte, *Crystallogr. Rep.*, **2000**, 45, 458.
- [305] D. Ogrin, A. R. Barron, *J. Chem. Crystallogr.*, 2009, 39, 68.
- [306] K. I. Turte, S. G. Shova, V. M. Meriacre, M. Gdaniec, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, J. Bartolome, F. Wagner, G. Filoti, *J. Struct. Chem.*, **2002**, 43, 108.
- [307] B. N. Figgis, P. A. Reynolds, N. Lehner, *Acta Crystallogr. B*, **1983**, 39, 711.
- [308] H. J. Goodwin, M. McPartlin, H. A. Goodwin, *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, 25, L74.
- [309] E. F. Paulus, L. Schafer, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 144, 205.
- [310] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, **2007**, 102. Auflage, deGruyer, Berlin.
- [311] M. Trömel, *Acta Cryst.*, **1983**, B39, 664.
- [312] R. Wu, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta A*, **2000**, 56, 575.
- [313] C. N. McMahon, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3129.
- [314] K. Liu, J. D. Kruzan, R. J. Saykally, *Science*, **1996**, 271, 929.
- [315] R. N. Puriand, R. O. Asplund, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 57, L187.
- [316] R. N. Puriand, R. O. Asplunds, *J. Coord. Chem.*, **1981**, 11, 73.
- [317] R. N. Puriand, R. O. Asplund, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 66, 49.
- [318] L. Wu, M. Pressprich, P. Coppens, *Acta Cryst.*, **1993**, C49, 1255.
- [319] S. G. Baca, I. G. Filippova, T. D. Keene, O. Botezat, I. L. Malaestean, H. Stoeckli-Evans, V. Ch. Kravtsov, I. Chumacov, S.-X. Liu, S. Decurtins, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 356.
- [320] L. Arizaga, M. F. Cerdá, R. Faccio, A. W. Mombrú, M. A. Novak, R. González, C. Kremer, R. Chiozzzone, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 370, 427.
- [321] P. Chaudhuri, M. Winter, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Fbrke, H.-J. Haupt, *Inorgan. Chim. Acta*, **1993**, 212, 241.
- [322] A. Ferguson, A. Parkin, M. Murrie, *Dalton Trans.*, **2006**, 3627.
- [323] D. M. J. Doble, A. J. Blake, W.-S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3137.
- [324] T.-R. Zhao, M. Hasegawa, H. Takei, *J. Cryst. Growth*, **1996**, 166, 408.
- [325] H.-Y. Chen, J.-H. Wu, *Thin Solid Films*, **2012**, 520, 5029.
- [326] H.-Y. Chen, J.-H. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258, 4844.
- [327] L. Lua, J.-Z. Wanga, X.-B. Zhua, X.-W. Gaoa, H.-K. Liua, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 7025.
- [328] S. Wang, H. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 97, 21.
- [329] G. D. Mihai, V. Meynen, M. Mertens, N. Bilba, P. Cool, E. F. Vansant, *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, 5786.
- [330] C. H. Weng, Y. F. Pan, *Colloids Surf. A*, **2006**, 274, 154.
- [331] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, 62, 329.
- [332] R. Dholam, N. Patel, A. Miotello, *Internat. J. Hydrogen Energy*, **2001**, 36, 6519.

- 
- [333] K. Starbova, V. Yordanova, D. Nihtianova, W. Hintz, J. Tomas, N. Starbov, *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, *254*, 4044.
- [334] G. Li, Ch. P. Richter, R. Milot, L. Cai, Ch. A. Schuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *Dalton Trans.*, **2009**, 10078.
- [335] B. Liu, J. Xu, S. Ran, Z. Wang, D. Chen, G. Shen, *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, *14*, 4582.
- [336] Q. Zhu, J. Chen, Q. Zhu, Y. Cui, L. Liu, B. Li, X. Zhou, *Mater. Res. Bull.*, **2010**, *45*, 2024.
- [337] H. Q. Wang, G. H. Li, L. C. Jia, G. Z. Wang, C. J. Tang, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11738.
- [338] A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, J. A. Anderson, J.C. Conesa, G. Munuera, J. Soria, *Catal. Today*, **2012**, *180*, 81.
- [339] J. Cao, Y. Wang, J. Shi, G. Sun, Z. Zhang, *J. Porous Mater.*, **2011**, *18*, 667.
- [340] H. Jiang, X. Yang, Ch. Chen, Y. Zhu, Ch. Li, *New J. Chem.*, **2013**, *37*, 1578.
- [341] L. Tan, Ch. Cao, H. Yang, B. Wang, L. Li, *Mater. Lett.*, **2013**, *109*, 195.
- [342] Q. L. Wu, J. Li, R. D. Deshpande, N. Subramanian, S. E. Rankin, F. Yang, Y.-T. Cheng, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 18669.
- [343] L. Mai, X. Xu, L. Xu, Ch. Han, Y. Luo, *J. Mater. Res.*, **2011**, *26*, 2175.
- [344] B. Hao, Y. Yan, X. Wang, G. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 6285.
- [345] J. Wanga, Y. Zhoua, B. Xionga, Y. Zhaoa, X. Huang, Z. Shao, *Electrochim. Acta*, **2013**, *88*, 847.
- [346] Y. Sun, J. Zhu, L. Bai, Q. Li, X. Zhang, W. Tong, Y. Xie, *Chem. Front.*, **2014**, *1*, 58.
- [347] H. Zhou, L. Liu, X. Wang, F. Liang, S. Bao, D. Lv, Y. Tang, D. Jia, *Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 8525.
- [348] J. Ma, D. Xiang, Z. Li, Q. Li, X. Wang, L. Yin, *Cryst. Eng. Comm.*, **2013**, *15*, 6800.



---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 1: a) Schematischer Aufbau und b) praktische Umsetzung der genutzten Spinnaperatur. ....	6
Abb. 2: 5% Polyethylenoxidlösung (gefärbt mit Fluoreszein): A) Tropfen ohne elektrische Spannung, B) bei einer angelegten Hochspannung von 20 kV und dem austretenden Flüssigkeitsstrahl, C) Fotografie der konusförmigen Umhüllenden und D) Hochgeschwindigkeitsaufnahme eines einzelnen Polymerstrahls [1][37]. ....	7
Abb. 3: SEM-Aufnahmen von a) Zinkoxid Nanoröhren [17], b) Polyetherimidbänder versponnen aus einer 10 wt.% Polymerlösung in Hexafluoro-2-propanol [18], c) perlenkettenartigen und d) porösen Polystyrolfasern jeweils aus einer 16 wt.% Polymerlösung in einem THF/DMF-Gemisch. ....	13
Abb. 4: Modell von a) Niedrigtemperatur- und b) Hochtemperaturglaskohlenstoff nach Harris [78]. ....	15
Abb. 5: Struktur des Kohlenstoffmaterials basierend auf Polyacrylnitril nach Crawford und Johnson [92]. ....	16
Abb. 6: a) Fotografie und b) schematischer Abbau des verwendeten Photoreaktors.....	25
Abb. 7: SEM Aufnahmen von typischen Polystyrolfasern a) in der Übersicht und b) deutlicher Vergrößerung der Faseroberfläche, c) versponnen bei hoher Luftfeuchtigkeit von 75% r.F. und d) im Querschnitt. ....	34
Abb. 8: Vergleich von IR-Spektren von Polystyrol nach unterschiedlich langer O <sub>2</sub> -Plasmabehandlung. ....	37
Abb. 9: SEM- Aufnahmen von Polyacrylnitrilfasern versponnen aus einer a,b) 10 wt.%, c,d) 11 wt.%, e,f) 13 wt.% und g,h) 14 wt.% Lösung (Spinnparameter: U 30 kV, T 22°C, 43 % r. F., 0,9 cm Kanüledurchmesser). ....	39
Abb. 10: Verteilung der Durchmesser der SiO <sub>2</sub> Partikel (a) vor und (b) nach dem Kalzinieren. ....	42
Abb. 11: SEM Aufnahmen a-c) des SiO <sub>2</sub> -PS-Komposites und d-f) der Siliziumdioxidröhren in verschiedenen Auflösungen.....	43
Abb. 12: Siliziumdioxid-PS-Komposite entstanden bei unterschiedlichen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen: a,b) schnellem Rühren, c,d) vorsichtigem Spülen und e,f) Trocknung bei 110°C. ....	44
Abb. 13: a) Stickstoffadsorptionsisotherme und b) Porenverteilung nach DFT für die Siliziumdioxidröhren.....	45
Abb. 14: a,b) SEM-Aufnahmen der ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -Kompositröhren und c) der Konzentrationsverlauf der Elemente C, O, Si, Zr entlang des markierten Bereichs einer Röhre.....	47
Abb. 15: SEM-Aufnahmen der VO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -Kompositfasern. ....	48

---

Abb. 16: a) Röntgendiffraktogramme und b) UV-Spektren des $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Komposites in der Anatasmodifikation (schwarz), des $\text{VO}_x/\text{SiO}_2$ -Komposites in der Shcherbina-Phase (rot) und des monoklinen (x) und tetragonalen Zirkondioxides (*) des $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -Komposites (blau).	49
Abb. 17: TGA-Messungen des Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposites an Luft (schwarz) und Inertgasatmosphäre (rot) im Vergleich zu den $\text{SiO}_2$ Sphären (blau) und Polystyrolfasern (grün) als Einzelkomponenten jeweils an Luft.	50
Abb. 18: TEM-Aufnahmen a) einer isolierten Kohlenstoffröhre nach der Entfernung der Siliziumdioxidröhre mittels Ultraschall. Die markierte Stelle ist in der Vergrößerung in b) dargestellt und einer c) aufgerissenen mit Vanadiumoxid modifizierten MCM-41 Röhre mit heraustretender Kohlenstoffschicht. d) Vergrößerung der in c) markierten Position.	51
Abb. 19: a) Stickstoffadsorptionsisothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT für die Siliziumdioxidröhren (schwarz), die MCM-41 Röhren aus dem CTAOH-Ansatz (rot) und dem CTAB/NaOH-Ansatz (blau).	55
Abb. 20: a,b) SEM- und TEM-Aufnahmen der MCM-41 Röhren c) in der Aufsicht auf eine Röhrenwand bzw. d) Querschnitt einer Sphäre.	56
Abb. 21: SAXS-Messung der MCM-41 Röhren nach der CTAOH-Transformations-synthese.	57
Abb. 22: SEM- und TEM-Aufnahmen einer a,c) dünnwandigen und b,d) dickwandigen MCM-41 Röhre.	58
Abb. 23: a) Stickstoffadsorptionsisothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT für die Siliziumdioxidröhren (schwarz), die dünnwandigen (rot) und dickwandigen MCM-41 Röhren (schwarz).	58
Abb. 24: SAXS-Messungen der dünnwandigen (rot) und der dickwandigen MCM-41 Röhren (blau).	59
Abb. 25: SEM-Aufnahmen vom a) Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposit im Vergleich zur b) MCM-41 Kern-Schale-Faser.	61
Abb. 26: TEM-Aufnahmen Kern-Schale-Fasern von a) der mesoporösen MCM-41 Wand und b) des Faserkerns gefüllt amorphes makroporöses Siliziumdioxidmaterial.	61
Abb. 27: a) Stickstoffadsorptionsisothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT für die dünnwandigen (rot), dickwandigen MCM-41 Röhren (blau) im Vergleich zu den porösen Kern-Schale-Fasern (grün).	62
Abb. 28: a,b) SEM-Aufnahmen der mit $\text{ZrO}_2$ modifizierten MCM-41 Kern-Schale-Fasern und c,d) TEM-Aufnahmen der $\text{ZrO}_2$ modifizierten dünnwandigen MCM-41 Röhren.	63
Abb. 29: a) Stickstoffadsorptionsisothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT für die dickwandigen MCM-41 Röhren (schwarz) und dessen Modifikationen mit den Metalloxiden $\text{TiO}_2$ (rot), $\text{VO}_x$ (blau) und $\text{ZrO}_2$ (grün).	65
Abb. 30: SAXS-Messungen der MCM-41 Röhren: unmodifiziertes Edukt (schwarz) und dessen Modifikationen mit $\text{TiO}_2$ (blau), $\text{VO}_x$ (rot) und $\text{ZrO}_2$ (grün).	66

Abb. 31: Diffuse UV/vis-Reflexionsspektren der MCM-41 Röhren bzw. Fasern a) unmodifiziert und modifiziert mit den Oxiden b) $\text{TiO}_2$ c) $\text{VO}_x$ und d) $\text{ZrO}_2$ .	67
Abb. 32: a) IR-Spektren der Extraktionsprodukte im Vergleich zu b) dem Spektrum des reinen Tensids CTAB (die Sterne * markieren die charakteristischen Banden), c) Isothermen und d) Porenweitenverteilung des MCM-41 Testmaterials nach drei Extraktionsstufen.	70
Abb. 33 IR-Spektren der a) MTMS- und b) der APMS- Produkte im Vergleich zu den unmodifizierten, doppelten extrahierten MCM-41 Röhren. Mit * sind die $\text{CH}_2$ - und mit + die $\text{NH}_2$ -Banden markiert.	70
Abb. 34: Isothermen und Porenweitenverteilung a) der MTMS- und b) APMS-modifizierten MCM-41 Materialien.	72
Abb. 35 SEM-Aufnahmen der Transformationsprodukte aus den Ansätzen MTMS: $\text{SiO}_2$ a,b) 0,1 c,d) 0,2 und e,f) 0,3, die den Einfluss der Co-Kondensation in Abhängigkeit von des Silangehaltes auf die Röhrenstruktur deutlich zeigen.	73
Abb. 36: a) Isothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT der Transformationsprodukte unter Einsatz verschiedener TMB: $\text{SiO}_2$ -Verhältnisse im Vergleich zum den unmodifizierten dünnwandigen MCM-41 Röhren nach 24 h Synthesedauer.	75
Abb. 37: SEM-Aufnahmen der transformierten Siliziumdioxidröhren aus dem Ansatz mit einem Verhältnis von TMB: $\text{SiO}_2$ von 0,2.	75
Abb. 38: a) Isothermen und b) Porenweitenverteilung nach DFT der Transformationsprodukte unter Einsatz verschiedener Additive bei einem TMB: $\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,25 im Vergleich zu den unmodifizierten dünnwandigen MCM-41 Röhren nach 24 h Synthesedauer.	76
Abb. 39: Isothermen und Porenweitenverteilung nach DFT der Transformationsprodukte unter Einsatz des Additives a) Pentadecan und b) Trioktylamin bei einem TMB: $\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,25 im Vergleich zu den unmodifizierten dünnwandigen MCM-41 Röhren nach 24 h Synthesedauer.	76
Abb. 40: SEM-Aufnahmen der transformierten Siliziumdioxidröhren aus dem Ansatz mit dem Additiv Trioktylamin in einem molaren Verhältnis zu den Siliziumdioxidröhren von 0,09 und einem molaren Verhältnis von TMB: $\text{SiO}_2$ von 0,2.	78
Abb. 41: SEM-Aufnahmen a,b) der makroporösen $\text{TiO}_2$ -Fasern und c,d) der $\text{TiO}_2$ -Röhren jeweils als Übersichtsaufnahme und als Querschnitt durch einzelne Faser bzw. Röhre.	80
Abb. 42: TEM-Aufnahmen sowie SAED der nanokristallinen $\text{TiO}_2$ Röhren kalziniert bei $500^\circ\text{C}$ . Die Reflexe können der Anatas Modifikation zugeordnet werden (JCPDS-Nr. 21-1272).	81
Abb. 43: SEM-Aufnahmen von makroporösen, vanadiumdotierten $\text{TiO}_2$ -Fasern mit einem Ti/V-Verhältnis von 100:1.	82
Abb. 44: Diffuse UV/vis-Reflexionsspektren der undotierten $\text{TiO}_2$ -Fasern (schwarz) im Vergleich zu den vanadiumdotierten $\text{TiO}_2$ -Fasern (rot) mit einem Ti/V-Verhältnis von 100...	83
Abb. 45: SEM-Aufnahmen von $\text{TiO}_2$ Röhren kalziniert bei $750^\circ\text{C}$ .	83



Abb. 46: a) XRD-Messungen (A – Anatasphase, R – Rutilmodifikation) und b) diffuse UV/vis-Reflexionsspektren der makroporösen TiO <sub>2</sub> -Fasern kalziniert bei verschiedenen Temperaturen. ....	85
Abb. 47: Darstellung der Zinkhydroxidcarbonat Schichten bestehend aus den [ZnO <sub>6</sub> ]-Oktaeder in blau bzw. den [ZnO <sub>4</sub> ]-Tetraeder in rot und dem Kristallwachstum (nach [248]). .	86
Abb. 48: SEM-Aufnahmen der ZnO-Röhren aus a-c) der rein wässrigen Synthese und d-f) dem Gemisch aus Wasser:Ethanol 1:1 in verschiedenen Auflösungen. ....	88
Abb. 49: TEM-Aufnahmen und die dazu gehörige SAED-Messung der ZnO Röhren aus wässriger Synthese kalziniert bei 350°C. Die linken Reflexe (weiß) sind Zinkcarbonathydroxid (JCPDS-Nr.86-1719) zugeordnet, die rechten (grün) der hexagonalen ZnO-Phase (JCPDS-Nr. 79-0107). ....	89
Abb. 50: a) XRD der ZnO Röhren kalziniert bei 450°C mit Zuordnung der Netzebenen nach JCPDS Nr. 79-0207 und b) diffuse UV/vis-Reflexionsspektren der Zinkoxidmaterialien aus der wässrigen (schwarz) und Lösungsmittelgemischsynthese (rot). ....	90
Abb. 51: SEM-Aufnahmen der Zinkoxidröhren nach einer Synthesedauer von a,b) 4 Stunden und c,d) 17 Stunden. ....	91
Abb. 52 SEM-Aufnahmen der ZnO/TiO <sub>2</sub> Kompositfasern. (Die ZnO Sphären sind durch weiße Kreise markiert. ....	92
Abb. 53 Diffuse UV/vis-Reflexionsspektrum der ZnO/TiO <sub>2</sub> Kompositfasern im Vergleich zu den Spektren der strukturierten Einzelmaterialien. ....	93
Abb. 54: IR-Spektren der verschiedenen Prozessierungsschritte. ....	98
Abb. 55: SEM-Aufnahmen der a,b) prozessierten Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositröhren und c,d) der bei 950°C karbonisierten Kohlenstoffröhren nach dem Entfernen der SiO <sub>2</sub> -Schale. ....	99
Abb. 56: TEM-Aufnahmen der Kohlenstoffröhren karbonisiert bei a,b) 950°C, c) 1300°C und d) 1600°C. (Fullerenartige Fragmente bzw. Schleifen sind mit weißen Kreisen markiert.).	100
Abb. 57: Ramanspektren der a) Kohlenstoffröhren im Vergleich zu den b) Kohlenstofffasern karbonisiert bei 950°C (schwarz), 1300°C (rot), 1600°C (blau). ....	100
Abb. 58: Thermogravimetrie an Luft der Kohlenstoffröhren karbonisiert bei 950°C (schwarz), 1300°C(rot) und 1600°C (blau) mit den prozentualen Restmassen. ....	101
Abb. 59: Darstellung der N <sub>2</sub> -Isothermen und Porenweitenverteilung nach DFT a) der SiO <sub>2</sub> -Röhren (schwarz), des Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Komposites (rot), der Kohlenstoffröhren karbonisiert bei 950°C und b) der Kohlenstoffröhren karbonisiert bei 950°C (blau), 1300°C (grün) und 1600°C (orange). ....	102
Abb. 60: Darstellung der a) N <sub>2</sub> -Isothermen, b) DFT-Porenweitenverteilung nach DFT und c) CO <sub>2</sub> -Adsorptionskurven der nativen und der O <sub>2</sub> -plasmageätzten Kohlenstoffröhren karbonisiert bei 950°C. ....	104
Abb. 61: SEM-Aufnahmen der Siliziumcarbidröhren nach der a,b) ersten bzw. c,d) zweiten Ätzung mit Fluorwasserstoffsäure. ....	106

Abb. 62: a) IR-Spektren der Siliziumcarbidröhren nach der ersten (rot) und zwei HF-Ätzung im Vergleich zu den Siliziumdioxid-Kohlenstoff-Kompositröhren. b) EDX Spektrum der SiC Röhren nach der zweiten HF-Ätzung. ....	107
Abb. 63: TEM-Aufnahmen a) der Siliziumcarbidröhrenwand mit b) der SAED-Messung und höhere Vergrößerungen der markierten Bereiche: c) eines SiC Kristallits mit Netzebenen und d) einer Schicht Glaskohlenstoff. ....	108
Abb. 64: Darstellung der a) IR-Spektren der PAN- (schwarz), der bei 250°C oxidierten PAN- (rot), der Kohlenstofffasern karbonisiert bei 950°C (blau) und b) Raman-Spektrum der Kohlenstofffasern. ....	110
Abb. 65: SEM-Aufnahmen der aus einer 14 wt.% Lösung gesponnenen PAN-Fasern a) direkt nach dem Verspinnen, b) nach der Oxidation bei 250°C, c) nach der Karbonisierung bei 950°C und d) TEM-Aufnahme der in c) dargestellten Fasern. ....	111
Abb. 66: SEM-Aufnahmen der mit VO <sub>x</sub> -Lösung besprühten und karbonisieren a) PS- und b) PAN-Fasern. ....	113
Abb. 67: SEM-Aufnahmen der strukturierten Metalloxide entstanden durch das Besprühen von PAN-Faservliesen mit a) TiO <sub>2</sub> -Sol, b) VO <sub>x</sub> -Lösung und c) ZrO <sub>2</sub> -Sol nach abschließender Kalzinierung an Luft. ....	113
Abb. 68: TEM-Aufnahmen a) der Oberfläche einer einzelnen VO <sub>x</sub> /Kohlenstofffaser und b) dem Kreuzungspunkt zweier besprühten Fasern. ....	114
Abb. 69: SEM-Aufnahmen der mit a) TiO <sub>2</sub> -Sol, b) VO <sub>x</sub> -Lösung und c) ZrO <sub>2</sub> -Sol besprühten und karbonisieren PS-Fasern. ....	115
Abb. 70: EDX-Linienscan einer mit VO <sub>x</sub> -Lösung besprühten und karbonisierten Polystyrolfaser. ....	115
Abb. 71: Röntgendiffraktogramme der karbonisierten VO <sub>x</sub> -Fasern (schwarz) im Vergleich zu den oxidierten VO <sub>x</sub> -Fasern in Form des orthogonalen Vanadiumpentoxid (rot). ....	116
Abb. 72: SEM-Aufnahmen der a) TiO <sub>2</sub> - b) VO <sub>x</sub> -Kohlenstoffröhren und c) TiO <sub>2</sub> -Kohlenstofffasern. ....	118
Abb. 73: EDX-Linienscan von einer VO <sub>x</sub> -Kohlenstoffröhre. ....	118
Abb. 74: TEM-Aufnahmen der VO <sub>x</sub> /Kohlenstoffröhren a) in der Übersicht, b) an der Grenze zwischen Kohlenstoffoberfläche und den VO <sub>x</sub> -Partikeln und c) die Darstellung des dazugehörigen SAED-Experiments. Die Reflexe (links) sind dem Vanadiumoxidhydrat (JCPDS-Nr. 25-1006) und der orthorhombischen Shcherbianitphase des Vanadiumpentoxides (rechts, JCPDS-Nr. 86-2248). ....	119
Abb. 75: TEM-Aufnahmen der VO <sub>x</sub> /Kohlenstofffasern b) in der Übersicht, d) von der Oberfläche abgelöste VO <sub>x</sub> -Partikel. ....	120
Abb. 76: XRD der Siliziumdioxid- (schwarz) und Kohlenstoffkompositen (rot) mit den Metalloxiden a) Titandioxid in der Anatasmodifikation und b) Zirkoniumdioxid in der monoklinen (x) bzw. tetragonalen (*) Phase. ....	121

---

Abb. 77: XPS-Messungen der VO<sub>x</sub>/Kohlenstoffröhren a) als Übersichtsspektrum und für den Bereich b) des C 1s-Signales (rot) bzw. c) des V 2p-Signales (blau; die orangen Kurven beschreiben die Anpassung der Bandenanteile mittels Gaussfunktionen). ..... 121

Abb. 78: TGA der mit VOSO<sub>4</sub>-Lösung besprühten Kohlenstoffröhren unter Inertgasatmosphäre. .... 122

Abb. 79 Darstellung des CuMO<sub>2</sub> mit delafossitartiger Struktur (graue Oktaeder – MO<sub>2</sub> Schicht, rote Kugel – Kupferatome) [291]. .... 123

Abb. 80: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Kupfer(II)-oximatkomplexes. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Cu1-O1 2,0533(19); Cu1-O2 1,9264(16); O2-Cu1-O2<sup>#</sup> 180,0; O2-Cu1-O1 89,84(7); O2-Cu1-O1<sup>#</sup> 90,16(7); O1-Cu1-N1 90,05(8); O1<sup>#</sup>-Cu1-N1 89,95(8). .... 125

Abb. 81: IR-Spektren des Oximatliganden (schwarz) und des Kupfer(II)-oximatkomplexes (rot). .... 126

Abb. 82: MS-gekoppelte Thermogravimetrie des Kupfer(II)-Oximatkomplexes (a) an Luft und (b) unter Heliumatmosphäre. .... 128

Abb. 83: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Eisen(II)-oximat Komplexes **1**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Fe1-O1 2,1145(6); Fe1-O4 2,0639(6); O4-Fe1-O4<sup>#</sup> 180,0; O4-Fe1-O1<sup>#</sup> 90,06(2); O4-Fe1-O1 89,94(2); O4-Fe1-N1 89,91(3); O4<sup>#</sup>-Fe1-N1 90,09(3). .... 131

Abb. 84: Cyclovoltammogramm des Eisen(II)-oximatkomplexes in Wasser bei Raumtemperatur. .... 132

Abb. 85: IR-Spektren des Oximatliganden (schwarz) und des Eisen(II)-oximatkomplexes **1** (rot). .... 132

Abb. 86: <sup>1</sup>H-Spektrum des a) Komplexgemisches **1** und **2c** und b) angereicherten Eisen(II)-oximats **1** in D<sub>2</sub>O (500 MHz, 300 K). .... 134

Abb. 87: MS-gekoppelte Thermogravimetrie des Eisen(II)-oximatkomplexes **1** (a) an Luft und (b) unter Heliumatmosphäre. .... 134

Abb. 88: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des [Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>]-Komplexes **2a**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Fe1-O7 1,9043(4); Fe1-O8 2,0553(15); Fe1A-O4A 1,9006(3); Fe1A-O8A 2,0649(13); Fe2-Cl1 2,1798(8); Fe2-Cl2 2,1887(14); Fe2A-Cl1A 2,1935(13); Fe2A-Cl2A 2,216(2); O7-Fe1-O8 178,07(6); O4A-Fe1A-O8A 178,57(4); Cl1-Fe2Cl1 109,51(3); Cl1-Fe2-Cl2 109,43(3); Cl1A-Fe2A-Cl1A 109,12(6); Cl1A-Fe2A-Cl2A 109,82(6). .... 136

Abb. 89: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des [Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>][HCO<sub>3</sub>]-Komplexes **2b**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Fe1-O1 1,911(3); Fe1-O14 2,046(3); Fe2-O1 1,900(3); Fe2-O15 2,79(3); Fe3-O1 1,918(3); Fe3-O16 2,020(3); O97-C96 1,262(5); O98-C96 1,244(5); O99-C96 1,215(5); O1-Fe1-O14 178,89(13); O1-Fe2-O15 177,50(12); O1-Fe3-O16 178,27(13); Fe1-O1-Fe3 119,66(15); Fe2-O1-Fe1 120,94(14); Fe2-O1-Fe3 119,34(14); O98-C96-O97 119,0(4); O99-C96-O97 119,4(4); O99-C96-O98 121,5(4). .... 138

Abb. 90: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ -Komplexes <b>2c</b> . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Fe1-O13 2,035(4); Fe1-O34 1,916(3); Fe2-O11 1,990(4); Fe2-O34 1,926(3); Fe3-O12 2,015(4); Fe3-O34 1,902(3); Fe1-O34-Fe2 120,05(17); Fe3-O34-Fe1 120,63(17); Fe3-O34-Fe2 119,30(17); O34-Fe1-O13 179,00(16); O34-Fe2-O14 177,47(15); O34-Fe3-O15 177,98(17).....	139
Abb. 91: Ausschnitt der Kristallstruktur des $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ -Komplexes <b>2c</b> mit den Wasserstoffbrückenbindungen ausgehend von den Sauerstoffatomen O13, O14, O23, O29 und einer zusätzlichen Koordination zum Iminstickstoff N3. ....	140
Abb. 92: IR-Spektren a) des Oximatliganden (schwarz), der Eisenoximatkomplexe b) $\text{FeL}_2$ <b>1</b> (rot), c) $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6]$ <b>2c</b> (blau), d) $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6][\text{HCO}_3]$ <b>2b</b> (grün) und e) $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_6][\text{FeCl}_4]$ <b>2a</b> (violett).....	141
Abb. 93: TGA-Messungen der Komplexe a) <b>2a</b> , b) <b>2b</b> und c) <b>2c</b> unter Heliumatmosphäre. ....	142
Abb. 94: ORTEP-Darstellung a) der Molekülstruktur und b) des zentralen Bereichs des $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_2\text{L}_{10}]$ -Komplexes <b>3</b> . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Fe1-OXB2 1,944(7); Fe1-OXB1 1,956(7); Fe2-OXB1 1,932(7); Fe2-OXB2 1,978(7); Fe3-OXB2 1,820(6); Fe4-OXB1 1,825(6); Fe5-OYB2 1,912(7); Fe5-OYB1 1,973(7); Fe6-OYB1 1,978(7); Fe6-OYB2 1,993(7); Fe7-OYB1 1,840(6); Fe8-OYB2 1,844(7); Fe4-OXB1-Fe2 122,3(4); Fe4-OXB1-Fe1 128,2(4); Fe2-OXB1-Fe1 97,7(3); Fe3-OXB2-Fe1 122,9(4); Fe3-OXB2-Fe2 128,7(4); Fe1-OXB2-Fe2 96,6(3); Fe7-OYB1-Fe6 121,7(4); Fe7-OYB1-Fe5 129,6(3); Fe6-OYB1-Fe5 97,2(3); Fe8-OYB2-Fe5 120,2(4); Fe8-OYB2-Fe6 128,6(4); Fe5-OYB2-Fe6 97,3(3); OXB1-Fe2-OXB2 82,6(3); OXB2-Fe1-OXB1 82,8(3); OYB1-Fe6-OYB2 82,1(3); OYB2-Fe5-OYB1 83,2(3).....	144
Abb. 95: Kristallografische Darstellungen des $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{O}_2\text{L}_{10}]$ -Komplexes <b>3</b> mit Ansicht a) auf die verbrückenden Natriumionen (türkis) und auf die b) [001], c) [010], d) [100] Ebene. ....	148
Abb. 96: a) Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme der Zersetzung einer Mischung aus Kupfer(II)- und Eisen(II)-Oximatkomplexen im Verhältnis 1:1 unter Ausbildung verschiedener Oxide nach 6 h Reaktion an Luft und unter Inertgasatmosphäre: $\Delta$ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; + $\text{CuO}$ ; o $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; * $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; X $\text{CuFeO}_2$ [297]. b) Röntgendiffraktogramm Zersetzung der Cu(II)- und Fe(II)-Oximatkomplexes unter Inertgasatmosphäre bei 650°C: $\Delta$ $\text{Cu}_2\text{O}$ ; + $\text{Cu}$ ; o $\text{Fe}$ .....	150
Abb. 97: SEM-Aufnahmen der Oximat-PAN-Kompositfasern versponnen aus einer a,b) 10 wt.%, c,d) 11 wt.%, e,f) 12 wt.% und g,h) 13 wt.% PAN-Lösung (Spinnparameter: U 30 kV, T 22°C, 43 % r. F., 0,9 cm Kanüldurchmesser) .....	152
Abb. 98: IR Spektren (a) der PAN Fasern, (b) der Oximat/PAN-Hybridfasern, (c) des Eisen(II)- und (d) des Kupfer(II)-Oximatkomplexes. ....	153
Abb. 99: SEM-Aufnahmen der 12 wt.% PAN-Oximathybridfasern a,b) nach der Sauerstoff- und c,d) Inertgasprozessierung bei 750°C. ....	155
Abb. 100: XRD der $\text{CuFeO}_2$ -Mischoxidfasern (bezeichnet mit x) mit einer geringen CuO Verunreinigung (bezeichnet mit *). ....	156
Abb. 101: Darstellung des prozentualen Abbaus von Methylenblau in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedener Katalysatoren: a) aufgespritzte $\text{TiO}_2$ Partikel auf verschiedene Substrate und b) $\text{TiO}_2$ aufgebracht auf MCM-41 Fasern und Röhren. (Als Referenz sind der	

Blindabbau unter Lichteinstrahlung ohne Katalysator in schwarz und die Farbstoffadsorption auf dem Katalysator im Dunkeln in grau dargestellt. Die Verknüpfung der einzelnen Messpunkte dient ausschließlich der deutlicheren Darstellung.) .....	157
Abb. 102: Darstellung des prozentualen Abbaus von Methylenblau in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedener Katalysatoren: a) TiO <sub>2</sub> und ZnO Röhren bzw. -fasern und b) TiO <sub>2</sub> Fasern kalziniert bei verschiedenen Temperaturen unter Angabe des Rutilanteils. (Als Referenz sind der Blindabbau unter Lichteinstrahlung ohne Katalysator in schwarz und die Farbstoffadsorption auf dem Katalysator im Dunkeln in grau dargestellt. Die Verknüpfung der einzelnen Messpunkte dient ausschließlich der deutlicheren Darstellung.) .....	158
Abb. 103: Größe der CO <sub>2</sub> -Bandenfläche in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bestimmt mittels IR-Spektroskopie. (Die lineare Verknüpfung der einzelnen Messpunkte dient allein der deutlicheren Darstellung.) .....	161
Abb. 104: SEM-Aufnahmen der fixierten Kohlenstoffröhren auf dem Kupferträger a,b) vor und c,d) nach der Zyklisierung als Elektrode innerhalb einer Halbzelle. ....	163
Abb. 105: GPLC-Messung (Zellspannung E <sub>we</sub> schwarz, Stromfluss rot) und der Kapazitätsentwicklung a) der Kohlenstoffröhren und b)- fasern.....	164
Abb. 106: SEM-Aufnahmen der Kohlenstofffasern vor der Zyklisierung als Elektrode innerhalb einer Halbzelle.....	165
Abb. 107: Entwicklung der Entladekapazität der mit Metalloxidnanopartikeln besprühten a) Kohlenstoffröhren und b)- fasern in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. ....	166
Abb. 108 SEM-Aufnahmen der TiO <sub>2</sub> /Kohlenstofffasern nach der Zyklisierung als Elektrode innerhalb einer Halbzelle.....	167
Abb. 109: Fragment der Kristallstruktur des [Fe <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Cl*6H <sub>2</sub> O-Komplexes [303].....	CCXV
Abb. 110: Fragment der Kristallstruktur des [Fe <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][AuCl <sub>4</sub> ]*6H <sub>2</sub> O-Komplexes [312]. ....	CCXV
Abb. 111: Fragment der Kristallstruktur Iminocarboxylkomplexes {[MnL] <sub>2</sub> Na <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ·13H <sub>2</sub> O} <sub>∞</sub> [323]. (C: weiße Kugeln, N: blau Kugeln, O: rote Kugeln, Na: blaue Kugeln mit dünnen unbrochenen Linien, Mn: blaue Kugeln mit dicken unterbrochenen Linien, Cl: grüne Kugeln) .....	CCXVI
Abb. 112: Fragment der Kristallstruktur Iminocarboxylkomplexes {[Mn(L)]Na(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O [323].....	CCXVI

---

## Schemataverzeichnis

---

Schema 1: Schematische Darstellung a) der Kanülenanordnung für das co-axial Spinnen [1] und b) der Phasentrennung beim Elektrosponnen zur Gewinnung von Röhren bzw. Kern-Schale-Fasern [17].	11
Schema 2: Vergleich der a) Verläufer- mit b) der Templatrouten um mit Hilfe des Elektrosponnens strukturierte, nanoskopische bzw. mikroskopische Materialien zu erhalten.	17
Schema 3: Schematische Synthese von Oxidröhren nach dem TUFT-Prozess.	19
Schema 4: Bildung des mesoporösen MCM-41 Materials nach der „Liquid-Crystal Templating“-Hypothese [3].	19
Schema 5: Thermische Zersetzung der Oximatkomplexe infolge der Beckmann-Umlagerung.	21
Schema 6: Darstellung der a) Entstehung von Elektronen-Loch-Paaren und der initialen Redoxreaktion anhand des Bändermodells und b) Möglichkeiten der Rekombination oder Weiterreaktion der entstandenen Ladungsträger mit Akzeptor- (A) oder Donormolekülen (D) jeweils in einem sphärischen $\text{TiO}_2$ Partikel durch die Einwirkung von Lichtquanten (nach [125]).	23
Schema 7: Reaktion des blauen Methylenblaus zum farblosen Leukomethylenblau.	24
Schema 8: Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus auf der Oberfläche heterogener Katalysatoren.	27
Schema 9: Aufbau des Testsystems für die Kohlenstoffmonooxidoxidation bei verschiedenen Temperaturen.	28
Schema 10: Prinzipieller Aufbau einer Li-Ionen Batterie mit Kohlenstoffanode und $\text{LiCoO}_2$ -Kathode (nach [184]).	29
Schema 11: Darstellung der Ausbildung eines porösen Kerns während des Spinnprozesses (nach [65]).	35
Schema 12 Darstellung der verschiedenen Synthesewege und -produkte ausgehend von gesponnenen Polystyrolfasern und dem Siliziumdioxid/Polystyrol-Komposit.	41
Schema 13: Darstellung der Synthese der verschiedenen röhren- bzw. faserförmigen MCM-41 Materialien basierend auf der pseudomorphen Transformation des Siliziumdioxid-Polystyrol-Komposites und den Siliziumdioxidröhren [216].	54
Schema 14: Darstellung der pseudomorphen Transformation ausgehend von den $\text{SiO}_2$ Sphären I) der dünnwandigen MCM-41 Röhren im Vergleich zu der Bildung II) des dickwandigen Materials unter Anwesenheit der zweiten Siliziumdioxidquelle LiChroprep®.	60
Schema 15: Schematische Darstellung a) der Verankerung des Metallocenchlorid auf der Siliziumdioxidoberfläche des MCM-41, b) dessen Umwandlung zum Oxid durch Kalzinierung anhand des Titanocens. und c) der reversiblen Hydratisierung der Metalloxydoberfläche mit Wasser aus der Umgebung (nach [226]).	64



---

Schema 16: Darstellung für die Synthese der verschiedenen TiO <sub>2</sub> -Morphologie in Form von I) makroporösen Fasern und II) Röhren durch Variation der Eduktzugabe. ....	79
Schema 17: Darstellung des Bildungsprozesses des schichtförmigen Zinkhydroxidcarbonats anhand von Sphären (nach [259]). ....	91
Schema 18: Darstellung der Synthese der verschiedenen röhrenförmigen kohlenstoff- und siliziumhaltigen Materialien basierend auf dem Siliziumdioxid-Polystyrol-Kompositfasern....	95
Schema 19: Darstellung der Vernetzungsreaktionen von Polyacrylnitril mit abschließender Karbonisierung (nach [276]). ....	109
Schema 20: Schematische Darstellung der Synthese des Cu(II)-Oximatkomplexes aus einer Eintopfreaktion. ....	125
Schema 21: Schematische Darstellung der erhaltenen Eisenoximatkomplexe. L entspricht dem Oximatliganden 2-(Methoxyimino)propionsäure. ....	129
Schema 22: Schematische Darstellung a) der Synthese des Fe(II)-Oximatkomplexes <b>1</b> und b) des Bildungsgleichgewichtes des trinuklearen Eisenoximatkomplexes <b>2c</b> aus Komplex <b>1</b> .....	130
Schema 23: Schematische Darstellung a) der monovalenten Komplexe <b>2a,b</b> bzw. b) gemischtvalenten Komplexes <b>2c</b> und c) der Synthese der Komplexe <b>2a,b</b> . ....	135
Schema 24: Vereinfachte Darstellung der Eisen-Sauerstoffgerüststruktur des Na <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -O) <sub>2</sub> L <sub>10</sub> ]-Komplexes <b>3</b> . In rot sind die μ <sub>3</sub> -Sauerstoffatome, in grün die inneren und in blau die äußeren Eisenatome dargestellt. ....	145
Schema 25: Der mögliche Reaktionsmechanismus für die gesteigerte photokatalytische Aktivität von mischphasigen TiO <sub>2</sub> (nach [333]). In blau sind zusätzlich entstehende Energieniveaus zwischen dem Valenz- und Leitungsband des TiO <sub>2</sub> durch die Dotierung mit Vanadium dargestellt. ....	159

---

## Tabellenverzeichnis

---

Tab. 1: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers $d_{\text{Faser}}$ mit Standardabweichung $\sigma$ einer 16 wt.% PS-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur $T$ , der relativen Luftfeuchtigkeit r.F., der abgelegten Spannung $U$ und des Kanüldurchmessers $d_{\text{Kanüle}}$ .	32
Tab. 2: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers $d_{\text{Faser}}$ mit Standardabweichung $\sigma$ einer 16 wt.% PS-Lösung und dem Auftreten von Faserverdickungen in Abhängigkeit von der Alterung der Polystyrollösung bei 31°C (Spinnbedingungen: $T$ 21°C, $50 \pm 2\%$ r. F., 30kV, 0,8 mm Kanüle).	33
Tab. 3: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers $d_{\text{Faser}}$ mit Standardabweichung $\sigma$ einer 12 bzw. 14 wt% PS-Lösung und dem Auftreten von Faserverdickungen in Abhängigkeit von der Alterung der Polystyrollösung bei 31°C (Spinnbedingungen: $T$ 21°C, $50 \pm 2\%$ r. F., 30kV, 0,8 mm Kanüle).	33
Tab. 4: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers $d_{\text{Faser}}$ mit Standardabweichung $\sigma$ und dem Auftreten von Faserverdickungen in Abhängigkeit von der PAN-Konzentration der Spinnlösung $c_{\text{PAN}}$ (Spinnbedingungen: $T$ 22°C, $42 \pm 2\%$ r. F., 30 kV, 0,9 mm Kanüle).	38
Tab. 5: Metallbeladung in Form des Si/M-Verhältnisses, des Gewichtsanteils wt.%, des Atomanteils at.% in Abhängigkeit vom Substrat nach der abschließenden Kalzinierung bestimmt mittels EDX.	46
Tab. 6: Zusammenfassung der spezifischen Oberfläche $A_{\text{BET}}$ , des Porenvolumens $V_P$ , dem Porendurchmesser $d$ , dem Metallgehalt $M$ und der Lage des $\langle 100 \rangle$ Reflexes bestimmt mittels Stickstoffadsorption, EDX und SAXS für die mit $\text{TiO}_2$ , $\text{VO}_x$ und $\text{ZrO}_2$ modifizierten MCM-41 Röhren und Fasern.	65
Tab. 7: Übersicht über die spezifischen Oberfläche $A_{\text{BET}}$ , das Porenvolumens $V_P$ , den Porendurchmesser $d_P$ , den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt mittels Stickstoffadsorption und CHN-Elementaranalyse der verschiedenen Aufreinigungsschritte des MCM-41 Testmaterials.	69
Tab. 8: Übersicht über die spezifischen Oberfläche $A_{\text{BET}}$ , das Porenvolumens $V_P$ , den Porendurchmesser $d_P$ , den atomaren Schwefelgehalt und das Si/S-Verhältnis bestimmt mittels Stickstoffadsorption und EDX für die mit MTMS und APMS modifizierten MCM-41 Röhren.	71
Tab. 9: Übersicht über die spezifischen Oberfläche $A_{\text{BET}}$ , das Porenvolumens $V_P$ , den Porendurchmesser $d_P$ der dünnwandigen MCM-41 Röhren bestimmt mittels Stickstoffadsorption in Abhängigkeit vom molaren TMB: $\text{SiO}_2$ -Verhältnis bei der pseudomorphen Transformation nach 24 h.	74
Tab. 10: Übersicht über die spezifischen Oberfläche $A_{\text{BET}}$ , das Porenvolumens $V_P$ , den Porendurchmesser $d_P$ bestimmt mittels Stickstoffadsorption in Abhängigkeit von den verschiedenen Additiven in verschiedenen Additiv: $\text{SiO}_2$ -Verhältnissen bei einem molaren TMB: $\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,25 während der pseudomorphen Transformation.	77

---

Tab. 11: Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung bestimmt mittels Rietveldverfeinerung der XRD-Messungen und der Lage der UV/vis-Adsorptionskante von der Kalzinierungstemperatur der TiO <sub>2</sub> -Kern-Schale-Fasern. ....	84
Tab. 12: Bestimmung der erhaltenen Kohlenstoffstoffmasse im Bezug auf die Menge an Komposit $m_c/m_{\text{Komposit}}$ in Abhängigkeit von der Variation der Prozessierungstemperatur $T_{\text{Prozess}}$ bzw. –dauer $t_{\text{Prozess}}$ , der Heizrate und der Karbonisierungstemperatur $T_{\text{Karbonisierung}}$ für eine Dauer von 4 Stunden. ....	97
Tab. 13: Übersicht über die Raman spektroskopischen Ergebnisse in Abhängigkeit der Karbonisierungstemperatur der Kohlenstoffröhren und -fasern. ....	101
Tab. 14: Übersicht über die spezifische BET- und t-Plot-Oberfläche $A_{\text{BET}}$ und $A_{\text{t-Plot}}$ , das Porenvolumens bestimmt nach der DFT- und t-Plot-Methode $V_{\text{DFT}}$ und $V_{\text{t-Plot}}$ . (Die DFT-Kalkulation für SiO <sub>2</sub> /C-Komposit stellt eine Näherung auf der Basis eines reinen Kohlenstoffmaterials dar.) ....	103
Tab. 15: Bestimmung des durchschnittlichen Faserdurchmessers der gesponnenen PAN-Fasern $d_{\text{PAN-Faser}}$ , der oxidierten Fasern bei 250°C $d_{\text{ox. Faser}}$ und der karbonisierten Fasern $d_{\text{carbon. Faser}}$ bei 950°C mit Standardabweichung $\sigma$ in Abhängigkeit von der PAN-Konzentration der Spinnlösung $c_{\text{PAN}}$ . ....	110
Tab. 16: Zusammensetzung der MO <sub>x</sub> /Kohlenstoff-Komposite bezogen auf den Gehalt an den Elementen C, O, M (und zusätzlich S für die VO <sub>x</sub> -Komposite) und die spezifische BET-Oberfläche der Materialien. ....	117
Tab. 17: Ausgewählte IR-Schwingungsfrequenzen des unkoordinierten Oximatliganden im Vergleich zum Kupfer(II)-oximatkomplex. ....	126
Tab. 18: Lage ausgewählter IR-Schwingungsfrequenzen des unkoordinierten Oximatliganden im Vergleich zum Eisen(II)- und Kupfer(II)-oximatkomplex. ....	133
Tab. 19: Lage ausgewählter IR-Schwingungsfrequenzen des unkoordinierten Oximatliganden im Vergleich zu dem mononuklearen Eisen(II)-Komplex und den verschiedenen trinuklearen Eisenoximatkomplexen. ....	141
Tab. 20: Abhängigkeit des Faserdurchmessers $d_{\text{Faser}}$ , der Standardabweichung $\sigma$ und der Häufigkeit von spindelförmigen Faserverdickung vom Polyacrylnitrilgehalt der Spinnlösung. ....	151
Tab. 21: Überblick über die Veränderung des Faserdurchmessers mit Standardabweichung nach den einzelnen Prozessschritten. ....	154

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

ALD	Atomlagenabscheidungen, engl. <i>atomic layer deposition</i>
APMS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
at. %	Anteil in Atomprozent
ATR	abgeschwächte Totalreflexion, engl. <i>attenuated total reflection</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Theorie
CBD	Abscheidung aus flüssigem Medium, engl. <i>chemical bath deposition</i>
CNT	Kohlenstoffnanoröhre, engl. <i>carbonnanotube</i>
Cp <sub>2</sub> MCl <sub>2</sub>	Metallocenedichlorid
CTAB	Cetytrimethylammoniumbromid
CTAOH	Cetytrimethylammoniumhydroxid
CVD	Gasphasenabscheidung, engl. <i>chemical vapor deposition</i>
DEC	Diethylcarbonat
DFT	Dichtefunktionaltheorie engl. <i>density functional theory</i>
DMC	Dimethylcarbonat
DMF	Dimethylformamid
DRIFT	diffuse Reflexion
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. <i>energy dispersive X-ray</i>
EtOH	Ethanol
GITT	galvanostatische Stufentitration, engl. <i>galvanostatic intermitted titration technique</i>
GPLC	Galvanostatisches Zyklisieren mit Begrenzungspotential
HMBC	zweidimensionale NMR-Spektroskopie über die heteronukleare 2J und 3J-Kopplungen zwischen <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-Kernen , engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, engl. <i>high-performance liquid chromatography</i>
HSQC	zweidimensionale NMR-Spektroskopie über die heteronukleare 1J-Kopplung zwischen <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-Kernen, engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>
IR	Infrarotes Licht
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LB	Leitungsband
M	Metall
MO <sub>x</sub>	Metalloxid
MB	Methylenblau

---

MCM-41	mesoporöses SiO <sub>2</sub> Material, engl. <i>Mobile Composition of Mater 41</i>
MS	Massenspektrometrie
MTMS	3-Mercaptopropyltrimethoxysilan
NMR	Kernspinresonanz, engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
P123	Block-Co-Polymer Pluronic (basierend auf Poly(ethylenglycol)-Poly(propylenglycol)-Poly(ethylenglycol) Blöcken)
PA	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PC	Propylencarbonat
PLA	Polylactid
PROX	bevorzugte Oxidation von CO im Wasserstoffstrom, engl. <i>preferential oxidation of CO</i>
PS	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
r. F.	relative Luftfeuchte
SAED	in-situ Transmissionsexperiment, engl. <i>selected area electron diffraction</i>
SAXS	Kleinwinkelstreuung, engl. <i>small angle X-ray scattering</i>
SBA-15	Santa-Babara Amorphous 15
SEI	Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode in einer Batterie, engl. <i>solid electrolyte interface</i>
SEM	Elektronenmikroskopie, engl. <i>scanning electron microscopy</i>
SDA	strukturdirigierendes Argens
TBOT	Tetrabutylorthotitanat
TCO	transparenten leitenden Oxide , engl. <i>transparent conductive oxide</i>
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrieanalyse
THF	Tetrahydrofuran
TIFSI	Bis(trifluoromethan)sulfonimid
TMB	1,3,5-Trimethylbenzol, Mesitylen
TUFT	Röhren durch Fasertemplate, engl. <i>tubes by fiber templates</i>
UV/vis	Licht im ultravioletten und sichtbaren Bereich
VB	Valenzband
VO <sub>x</sub>	Vanadiumoxid
WGSR	Wassergas-Shiftreaktion
wt. %	Anteil in Gewichtsprozent
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

---

---

XRD

Röntgendiffraktometrie, engl. X-ray diffraction





## Zusätzliche Abbildungen

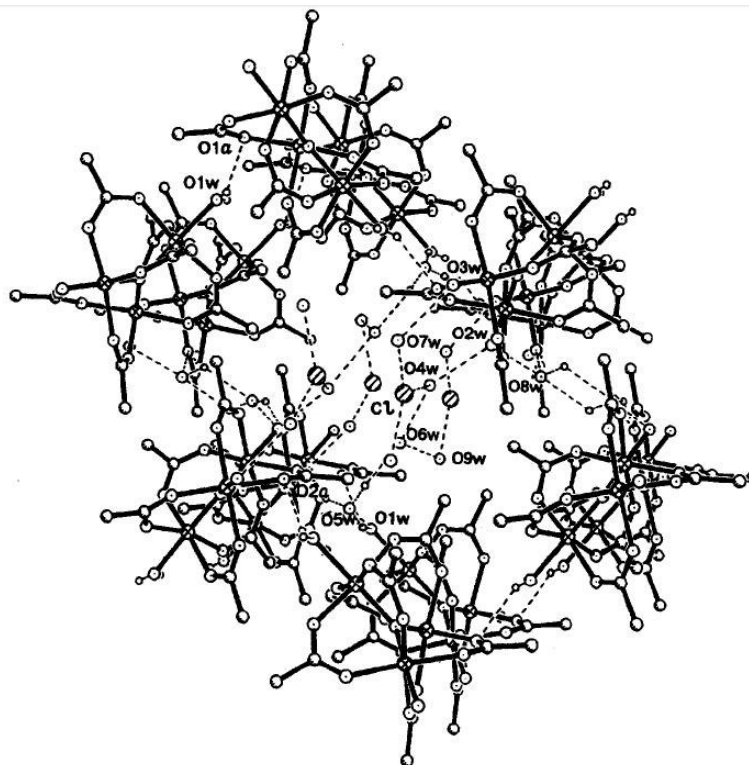


Abb. 109: Fragment der Kristallstruktur des  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Komplexes [303].

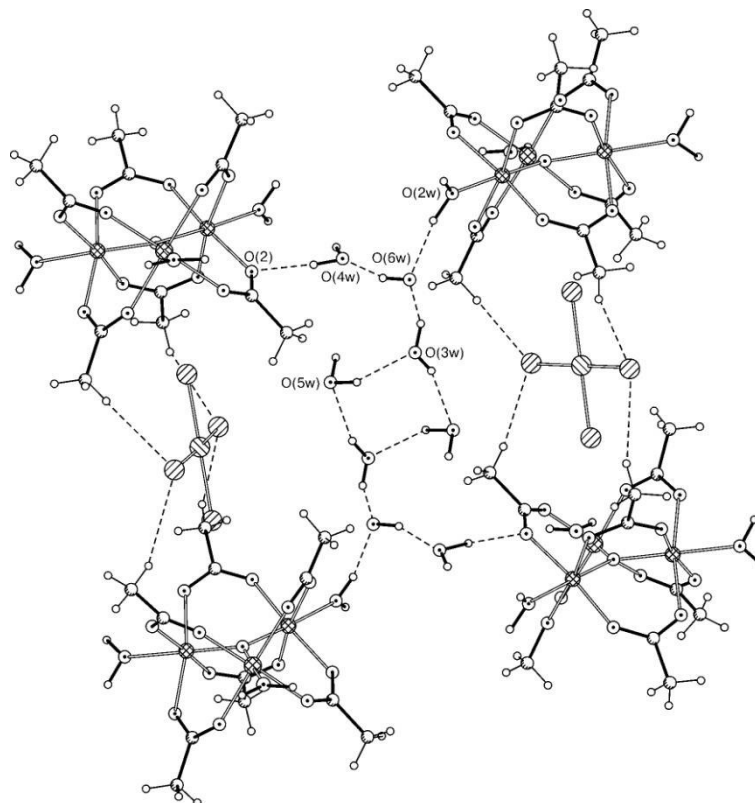


Abb. 110: Fragment der Kristallstruktur des  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{AuCl}_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Komplexes [312].

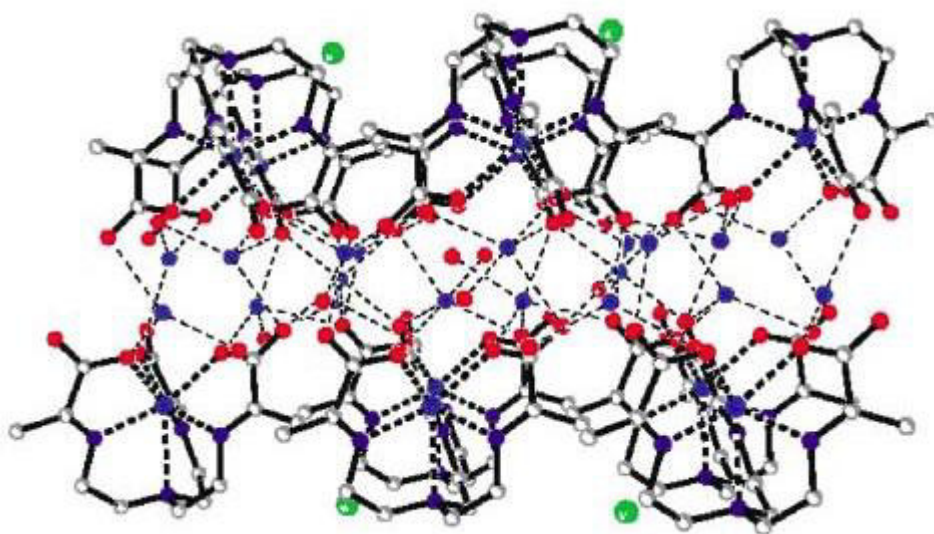


Abb. 111: Fragment der Kristallstruktur Iminocarboxylkomplexes  $\{[\text{MnL}]_2\text{Na}_4\text{Cl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  [323]. (C: weiße Kugeln, N: blau Kugeln, O: rote Kugeln, Na: blaue Kugeln mit dünnen unbrochenen Linien, Mn: blaue Kugeln mit dicken unterbrochenen Linien, Cl: grüne Kugeln)

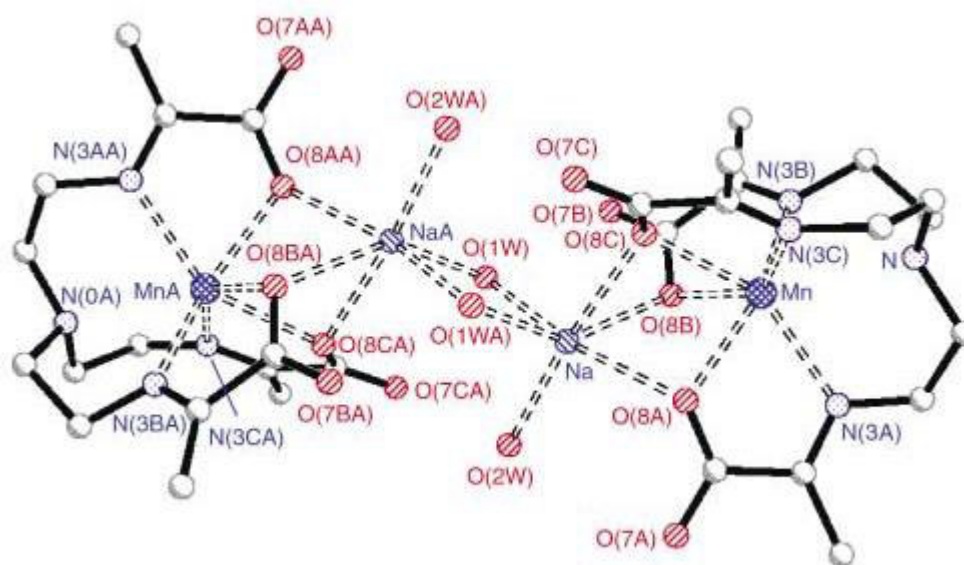


Abb. 112: Fragment der Kristallstruktur Iminocarboxylkomplexes  $\{[\text{Mn}(\text{L})]\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [323].

---

## Kristalldaten

---

### Kupfer(II)-Oximat

Empirical formula	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Cu N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Formula weight	331.77
Temperature	299(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 6.109(1) Å    alpha = 102.02(2) deg. b = 7.008(1) Å    beta = 95.06(1) deg. c = 9.152(2) Å    gamma = 112.48(2) deg.
Volume	347.94(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.583 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.604 mm <sup>-1</sup>
F(000)	171
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.26 to 26.36 deg.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7, -7 ≤ k ≤ 8, -9 ≤ l ≤ 11
Reflections collected / unique	2162 / 1422 [R(int) = 0.0116]
Completeness to theta = 26.36	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9099 and 0.6447
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1422 / 2 / 94
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.078
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0802
R indices (all data)	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0828
Largest diff. peak and hole	0.360 and -0.322 e.Å <sup>-3</sup>

---

**Eisen(II)-Oximat 1**

Empirical formula	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Fe N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Color	yellow
Formula weight	324.08 g · mol <sup>-1</sup>
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	p 21/c, (no. 14)
Unit cell dimensions	a = 10.0654(12) Å    α = 90°. b = 8.9084(10) Å    β = 98.313(2)°. c = 7.2243(9) Å    γ = 90°.
Volume	640.97(13) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.679 Mg · m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	1.214 mm <sup>-1</sup>
F(000)	336 e
Crystal size	0.30 x 0.23 x 0.05 mm <sup>3</sup>
θ range for data collection	3.07 to 33.46°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 13, -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	20811
Independent reflections	2508 [R <sub>int</sub> = 0.0126]
Reflections with I > 2σ (I)	2400
Completeness to θ = 27.50°	99.9 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.94204 and 0.71359
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2508 / 1 / 96
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.093
Final R indices [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0187    w R <sup>2</sup> = 0.0526
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0195    w R <sup>2</sup> = 0.0532
Largest diff. peak and hole	0.500 and -0.457 e · Å <sup>-3</sup>

---

**Eisen(III)-Oximat 2a der Struktur [Fe<sup>III</sup>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>][FeCl<sub>4</sub>]**

Empirical formula	C117 H216 Cl16 Fe16 N24 O100
Color	red
Formula weight	5019.94 g · mol <sup>-1</sup>
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	HEXAGONAL
Space group	P 63, (no. 173)
Unit cell dimensions	a = 17.107(2) Å      α = 90°. b = 17.107(2) Å      β = 90°. c = 24.704(3) Å      β = 120°.
Volume	6260.9(13) Å <sup>3</sup>
Z	1
Density (calculated)	1.331 Mg · m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	1.148 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2574 e
Crystal size	0.360 x 0.345 x 0.096 mm <sup>3</sup>
θ range for data collection	1.37 to 36.43°.
Index ranges -	28 ≤ h ≤ 28, -28 ≤ k ≤ 28, -41 ≤ l ≤ 41
Reflections collected	243304
Independent reflections	20334 [R <sub>int</sub> = 0.0275]
Reflections with I > 2σ (I)	18050
Completeness to θ = 27.50°	100.0 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.83 and 0.50
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	20334 / 1 / 460
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.165
Final R indices [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0509    wR <sup>2</sup> = 0.1500
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0606    wR <sup>2</sup> = 0.1621
Absolute structure parameter	0.00(6)
Largest diff. peak and hole	2.255 and -1.250 e · Å <sup>-3</sup>



---

**Eisen(III)-Oximat 2b mit der Struktur [Fe<sub>3</sub><sup>III</sup>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>][HCO<sub>3</sub>]**

Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>45</sub> Fe <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>26</sub>	
Color	orange	
Formula weight	1013.22 g · mol <sup>-1</sup>	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	TRICLINIC	
Space group	P <sup>-</sup> 1, (no. 2)	
Unit cell dimensions	a = 10.336(3) Å	α = 83.297(5)°.
	b = 13.928(4) Å	β = 77.990(4)°.
	c = 16.287(4) Å	β = 86.457(4)°.
Volume	2276.0(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.478 Mg · m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.032 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1046 e	
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.01 mm <sup>3</sup>	
θ range for data collection	1.473 to 26.354°.	
Index ranges -	12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	42748	
Independent reflections	9247 [R <sub>int</sub> = 0.0959]	
Reflections with I > 2σ (I)	5992	
Completeness to θ = 27.500°	88.4 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.91	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9247 / 0 / 550	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.973	
Final R indices [I > 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0558 wR <sup>2</sup> = 0.1406	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0952 wR <sup>2</sup> = 0.1551	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.7 and -0.8 e · Å <sup>-3</sup>	

---

### Eisen(III)-Oximat 2c mit der Struktur [Fe<sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>O(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>L<sub>6</sub>]

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>130</sub> Fe <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>67</sub>
Formula weight	2282.74
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 35.043(5) Å    alpha = 90 deg. b = 17.4037(6) Å    beta = 134.73(2) deg. c = 25.302(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	10963(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.383 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.875 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4776
Crystal size	0.48 x 0.28 x 0.24 mm
Theta range for data collection	2.60 to 25.35 deg.
Limiting indices	-39 ≤ h ≤ 42, -20 ≤ k ≤ 13, -30 ≤ l ≤ 23
Reflections collected / unique	20480 / 9926 [R(int) = 0.0271]
Completeness to theta = 25.35	99.0 %
Max. and min. transmission	0.8174 and 0.6787
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9926 / 74 / 663
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.074
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1791
R indices (all data)	R1 = 0.1045, wR2 = 0.2097
Largest diff. peak and hole	0.938 and -0.653 e.Å <sup>-3</sup>

---

**Eisen(III)-Oximat 3 mit der Struktur Na<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>O<sub>2</sub>L<sub>10</sub>]**

Empirical formula	C102 H152 Fe8 N20 Na4 O68
Formula weight	3285.20
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 21
Unit cell dimensions	a = 34.863(2) Å   alpha = 90 deg. b = 16.3476(8) Å   beta = 90 deg. c = 26.614(1) Å   gamma = 90 deg.
Volume	15168.0(13) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.439 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.851 mm <sup>-1</sup>
F(000)	6800
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	1.38 to 26.37 deg.
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 43, 0 ≤ k ≤ 20, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected / unique	29282 / 29282 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 26.37	98.1 %
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	29282 / 9 / 1725
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.868
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1397
R indices (all data)	R1 = 0.1796, wR2 = 0.1854
Absolute structure parameter	0.004(17)
Extinction coefficient	0.00016(2)
Largest diff. peak and hole	0.600 and -0.932 e.Å <sup>-3</sup>



Julia Patzsch, Wickerer Straße 14, Frankfurt

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 24. September 2014





Julia Patzsch, Wickerer Straße 14, Frankfurt

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 24. September 2014





---

## **Abriss des Lebens- und Bildungsweges**

---

11.2010-11.2014

Technische Universität Darmstadt am Institut für anorganische und physikalische Chemie  
Promotionsarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Schneider

Dissertation „Eindimensionale oxidische und kohlenstoffbasierte Funktionsmaterialien durch  
Strukturierung mittels elektrogenesponnener Polymertemplate“

11.2007-09.2009

Universität Leipzig mit Abschluss Master of Science Chemie

Masterarbeit “Pseudomorphe Synthese und isomorphe Substitution von mesoporösen MCM-  
41-Materialien” am Institut für Technische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Einicke

10.2004-11.2007

Universität Leipzig mit Abschluss Bachelor of Science Chemie

Bachelorarbeit „Präparation von sulfatierten Titaniumdioxid- und Zirkoniumdioxid-  
Katalysatoren“ am Institut für Technische Chemie im Arbeitskreis von PD Dr. Breitkopf

08.1998-05.2004

Friedrich-Schiller-Gymnasium Leipzig mit Abschluss Abitur